

**Flugzeugmessungen von NO, NO_y, CO und O₃
in der freien Troposphäre zwischen 60 °N und 60 °S -
Nord-Süd-Kontrast und Verteilung in den Tropen**

Dissertation
der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Janine Baehr
aus
München

angefertigt am
Institut für Physik der Atmosphäre
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

Oberpfaffenhofen, 12. September 2003

Gutachter der Dissertation

Erster Gutachter: Prof. Dr. U. Schumann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. P. Fabian

Tag der mündlichen Prüfung: 9.12.2003

Kurzfassung

Zur Untersuchung von Unterschieden zwischen der Nord- und Südhemisphäre wurden Spurengasmessungen von NO, NO_y, CO und O₃, jeweils im lokalen Herbst, in den mittleren Breiten an Bord des Forschungsflugzeuges Falcon des DLR durchgeführt. Die Messungen fanden während der INCA-Kampagne (Interhemispheric differences in cirrus properties due to anthropogenic emissions) in Punta Arenas, Chile (53°S) und Prestwick, Schottland (55°N) statt. Zusätzlich wurde die Meridionalverteilung der Spurengase von 60°N bis 60°S während der Transferflüge von Deutschland nach Chile und zurück gemessen.

Die aus jeweils 9 Einzelprofilen bestimmten NO-, NO_y-, CO- und O₃-Mediankonzentrationen sind für die obere Troposphäre bei Prestwick im Vergleich zu Punta Arenas um die Faktoren 4.5 bzw. 3, 1.2, 1.5 höher. Dies ist auf den Aufwärtstransport von anthropogen belasteter Grenzschichtluft und In-situ-Quellen (z.B. Flugverkehr) zurückzuführen. Der Vergleich mit früheren Messungen wie NOXAR und POLINAT 2 zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem INCA-Datensatz.

Anhand ausgewählter Fallstudien wurden mit Hilfe der O₃-, NO-, CO- und H₂O-Messdaten Netto-Ozonproduktionsraten berechnet. Dabei wurde die Kohlenwasserstoffchemie vernachlässigt und Modellrechnungen für die Ozonphotolyserate und OH-Konzentration verwendet. Für Punta Arenas ergibt sich für die obere Troposphäre netto eine Ozonproduktion und für die mittlere Troposphäre, aufgrund der niedrigen NO-Hintergrundkonzentrationen, ein Ozonabbau. Die Berechnungen für Prestwick zeigen für die mittlere und obere Troposphäre eine Netto-Ozonproduktion, da höhere Konzentrationen der Ozonvorläufergase vorliegen.

Die während der Transferflüge gemessene Spurengas-Meridionalverteilung zeigt einen deutlichen Nord-Süd-Gradienten für die Konzentrationen in der oberen Troposphäre. In den Extratropen der Nordhemisphäre können großskalige Erhöhungen der NO-Hintergrundkonzentrationen auf den Aufwärtstransport kontinental belasteter Luft und auf Blitzaktivitäten zurückgeführt werden. In der oberen Troposphäre in den südamerikanischen Tropen wurde ein ausgeprägtes CO- und NO_y-Maximum gefunden. Diese großräumige Erhöhung ist auf den Vertikaltransport von Grenzschichtluft aus dem Amazonasbecken zurückzuführen, die aufgrund der für die Regenzeit typischen antizyklonalen Höhenströmung über den südamerikanischen Tropen weiträumig verteilt wird. Zu einem geringen Teil trägt auch Ferntransport von CO-Emissionen von westafrikanischen Savannenbränden zu den hohen CO-Hintergrundkonzentrationen über den Tropen bei.

Für einen Vergleich mit den INCA-Messungen in den mittleren Breiten der Nord- und Südhemisphäre standen Modellläufe von MOZART und NILU zur Verfügung. Das gemessene CO-, NO_x- und NO_y-Profil bei Prestwick wurde mit dem regionalen NILU-Modell innerhalb des Fehlerbereiches gut wiedergegeben. Die MOZART-Simulationen für Prestwick und Punta Arenas zeigten, dass die CO- und teilweise auch die NO_y-Konzentrationen im Modell signifikant überschätzt werden. Dies kann durch die grobe Auflösung des Modells sowie durch zu hohe Bodenemissionen verursacht werden. Des Weiteren wird in beiden Modellen die Tropopausenhöhe zu niedrig berechnet. Mit Ausnahme der Tropopausenregion wurden gute Übereinstimmungen mit den gemessenen NO_x- und O₃-Konzentrationen gefunden.

Die mit dem MOZART-Modell berechneten Netto-Ozonproduktionsraten stimmen mit den Ergebnissen der eigenen Berechnungen für Punta Arenas gut überein. Für Prestwick sind die Netto-Ozonproduktionsraten der beiden Modelle mit den Abschätzungen aus den Messdaten lediglich in der oberen Troposphäre vergleichbar. In der mittleren Troposphäre wurden niedrigere Netto-Ozonproduktionsraten im Vergleich zu den CTM-Simulationen berechnet. Diese Unterschätzung der Ozonproduktion ergibt sich durch die Vernachlässigung der Kohlenwasserstoffchemie.

Abstract

Trace gas measurements of NO, NO_y, CO and O₃ performed on board the DLR aircraft Falcon are used to examine the interhemispheric differences for midlatitudes during local autumn. The measurements were part of the INCA campaign (Interhemispheric differences in cirrus properties due to anthropogenic emissions). Major deployment sites were Punta Arenas, Chile (53°S) and Prestwick, Scotland (55°N). In addition, the meridional distribution of trace gases measured during the transfer flights between Germany and Chile were analysed for latitudes between 60°N and 60°S.

Median mixing ratios of NO, NO_y, CO and O₃ in the upper troposphere in the investigation area near Prestwick exceed the observed concentrations in Punta Arenas by factors of 4.5, 3, 1.5 and 1.2, respectively, due to the influence of convective vertical transport of polluted boundary layer air and aircraft emissions. The INCA measurements at northern midlatitudes agree well with the data of previous campaigns such as NOXAR and POLINAT 2.

Based on selected case studies net ozone production was calculated from O₃, NO, CO and H₂O measurements. For these estimates the chemical reactions with hydrocarbons were neglected and model results were used for the ozone photolysis frequency and the OH concentrations. The results for Punta Arenas show net ozone production for the upper troposphere, but net ozone destruction for the middle troposphere due to the very low NO levels observed there. For northern midlatitudes a significant net ozone production was calculated for the middle and upper troposphere caused by the higher concentration levels of ozone precursors in the region of the North Atlantic flight corridor.

The meridional trace gas distributions in the upper troposphere show strongly enhanced CO and NO_y concentrations over tropical South America. These air masses encountered deep convection over the Amazon basin and are distributed over a large area due to an upper level anticyclonic flow over South America, which is typical for the wet season. Long-distance transport of CO emissions from West African biomass burning sites partly contributes to the high CO concentrations over the tropics.

Comparisons of the INCA measurements for the Southern midlatitudes with the chemical transport model MOZART show that CO and NO_y concentrations over Punta Arenas are overestimated by the model. Probably the assumptions for the local surface emissions and the long-distance transport of biomass burning emissions are too high. In addition the tropopause height simulated by the model is too low. Except for the tropopause region the model simulates ozone and nitrogen oxides in good agreement with the observations. The net chemical ozone production calculated by the model agrees well with the estimates based on the measurements.

For comparison with the INCA data for the northern midlatitudes model simulations of MOZART and NILU were used. The measured CO profile over Prestwick was well represented by the regional NILU simulation. In contrast, the MOZART model sometimes showed more than twice the amount of CO observed. This can be caused by the rough resolution of the model and the assumption of too high surface emissions in Europe. The observed trace gas distributions of NO, NO_y and O₃ are well reproduced by the model. For the upper troposphere the net ozone productions calculated by the models agree well with the results of this study calculated directly from the observations. Only in the middle troposphere lower net ozone production rates than simulated by the CTM were calculated from the observations due to the neglect of the hydrocarbon chemistry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Ozonvorläufere in der freien Troposphäre	5
2.1.1	Quellen und Verteilung	5
2.1.2	Bedeutung der Vorläufere für die Ozonchemie	7
2.1.3	Netto-Ozonproduktionsrate	10
2.2	Transportvorgänge in der Atmosphäre	12
2.2.1	Globale Zirkulationsmuster	12
2.2.2	Zonaler Transport in den mittleren Breiten	14
2.2.3	Vertikaltransport	15
2.2.4	Charakterisierung der Tropopausenregion	16
2.3	3-D-Chemie-Transportmodelle	18
3	INCA-Messkampagne	21
3.1	Zielsetzungen der INCA-Messkampagne	21
3.2	Stickoxid-Mess-System	25
3.2.1	Chemilumineszenzmesstechnik	25
3.2.2	NO _y -Konverter	31
3.2.3	Kalibrierungen	32
3.2.3.1	Empfindlichkeit und Fehlerberechnung	32
3.2.3.2	Bestimmung der Konversionseffizienz	34
3.2.3.3	Kalibrierungen im Flug	36
3.3	Ozonmessinstrument	36
3.4	Kohlenmonoxidmessinstrument	38
3.5	J(NO ₂)-Messung und NO ₂ -Berechnung	39
3.6	Übersicht der Messparameter	42
4	Interhemisphärische Unterschiede	43
4.1	Einteilung in tropo- und stratosphärische Luftmassen	44
4.2	Meteorologische Bedingungen	47
4.2.1	Südliche mittlere Breiten	47
4.2.2	Nördliche mittlere Breiten	50
4.3	Vertikale Spurengasverteilungen in den mittleren Breiten	51

4.4	Vergleich mit früheren Messungen	56
4.4.1	Südliche mittlere Breiten	56
4.4.2	Nordatlantischer Flugkorridor	58
4.5	Berechnung der Netto-Ozonproduktionsrate	60
5	Meridionalverteilung	67
5.1	Überblick über die Herkunft der Luftmassen	67
5.1.1	Meteorologie	67
5.1.2	Meridionale Spurengasverteilung	69
5.2	Extratropen	70
5.2.1	Messungen in der Stratosphäre	70
5.2.2	Messungen in der Troposphäre	73
5.3	Tropen	78
5.3.1	Meteorologie in Südamerika während der Regenzeit	78
5.3.2	Messungen beim Hintransfer	81
5.3.2.1	Konvektiver Transport	82
5.3.2.2	Konvektion in Verbindung mit Blitzen	87
5.3.3	Vergleich mit früheren Messungen und interkontinentaler Transport	89
5.3.4	Messungen beim Rücktransfer	92
5.3.4.1	Einfluss von westafrikanischen Brandemissionen	94
6	Vergleich mit 3-D-Chemie-Transportmodellen	99
6.1	Ergebnisse für die südlichen mittleren Breiten	99
6.1.1	Ozon	100
6.1.2	Ozonvorläufergase	102
6.1.3	Netto-Ozonproduktion	108
6.2	Ergebnisse für die nördlichen mittleren Breiten	110
6.2.1	Ausgewählte Fallstudie	112
6.2.2	Ozonvorläufergase	112
6.2.3	Ozon und Netto-Ozonproduktion	116
7	Zusammenfassung und Ausblick	119
A	Abkürzungsverzeichnis	125
B	Chemische Reaktionen	129
	Literaturverzeichnis	131
	Danksagung	145

Kapitel 1

Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten sind signifikante Veränderungen der Umwelt als Folge menschlicher Aktivitäten festgestellt worden. Veränderungen der Biosphäre, Hydrosphäre und nicht zuletzt der Atmosphäre durch den Menschen kennzeichnen nach Crutzen und Stoermer [2000] eine neue Epoche: Das *Anthropozän* (griech. *anthropos* = der Mensch). Anthropogene Veränderungen der Zusammensetzung der Atmosphäre können auch das globale Klima beeinflussen. Das *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) stellte bereits in seinem ersten Forschungsbericht fest [IPCC, 1990], dass die seit Beginn des 20. Jh. bis 1990 beobachtete Temperaturzunahme der Erdoberfläche in erster Linie auf den anthropogenen Anstieg strahlungsrelevanter Spurengase wie Kohlendioxid (CO₂) und Methan (CH₄) zurückgeführt werden kann.

Zur globalen Verstärkung des Treibhauseffektes trägt auch die Veränderung der Ozonverteilung in der Atmosphäre bei. Zum einen erhöht sich durch die verstärkte Abnahme der stratosphärischen Ozonschichtdicke die UV-Strahlung, die die Troposphäre und die Erdoberfläche erreicht. Zum anderen trägt die Zunahme des troposphärischen Ozons durch die Absorption von IR-Strahlung zum erhöhten Treibhauseffekt bei. Die Ozonbildung durch Emissionen von Industrie- und Kraftfahrzeugverkehr wurde in den 50er Jahren in der Los-Angeles Bucht erstmals nachgewiesen [Haagen-Smit, 1952]. Unter dem Einfluss von Sonnenlicht führen komplexe Reaktionsketten von Stickoxiden, flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zu dem so genannten *Photosmog* [Finlayson Pitts und Pitts, 1986].

Historische Ozonmessungen in der Nähe von Paris, die Ende des 19. Jahrhunderts durchgeführt wurden, dokumentieren Konzentrationen von ca. 10 nmol/mol [Volz und D. Kley, 1987]. Dieses Hintergrundniveau von bodennahem Ozon (O₃) hat sich bis heute in der Nordhemisphäre mehr als verdoppelt [Staehelin et al., 1994]. Während in den 90er Jahren des 20. Jh. in den europäischen mittleren Breiten etwa 50 nmol/mol O₃ gemessen wurde, beträgt das Ozonniveau in der Südhemisphäre weniger als die Hälfte, da in diesen Gebieten bedeutend weniger Ozonvorläufersubstanzen emittiert werden [WMO, 1999]. Die troposphärische Ozonzunahme ist heute nicht mehr ein lokales oder regionales Umweltproblem, sondern nimmt mehr und mehr kontinentale und hemisphärische Ausmaße an [Logan, 1989; Staehelin, 1992].

Um globale und regionale Klimaeffekte untersuchen zu können, wurden in der Atmosphären-

forschung einerseits die Entwicklung von numerischen Modellen vorangetrieben und andererseits boden-, flugzeugs- und satellitengestützte Beobachtungssysteme aufgebaut. Ein bedeutendes Forschungsthema ist die globale Verteilung des Treibhausgases O_3 . In der Tropopausenregion hat O_3 einen besonders starken Einfluss auf den Strahlungshaushalt. Neben dynamischen Prozessen wird die O_3 -Verteilung in der oberen Troposphäre durch photochemische Prozesse beeinflusst. Nach [Ehhalt und Rohrer, 1995] ist die Ozonproduktion in der oberen Troposphäre in nichtlinearer Weise von der Stickoxidkonzentration abhängig. Für die photochemische Bildung von Ozon in der Troposphäre ist je nach Jahreszeit und Region eine kritische Konzentration an Stickstoffmonoxid (NO) erforderlich. Unterhalb dieser Konzentration, die wenige pmol/mol beträgt, wird Ozon abgebaut. Für die obere Troposphäre in mittleren Breiten liegt dieser NO-Grenzwert für Sommerbedingungen bei 20 pmol/mol [Ehhalt und Rohrer, 1995]. NO-Konzentrationen unter diesem Schwellwert werden in Reinluftgebieten wie dem Pazifik oder den südlichen mittleren Breiten beobachtet, während in der Nordhemisphäre die Konzentrationen von NO zum größten Teil über diesem Grenzwert liegen [Bradshaw et al., 2000].

Neben NO beeinflusst auch das Spurengas Kohlenmonoxid (CO) das atmosphärische Oxidationspotential. Die CO-Verteilung in der Atmosphäre wird durch die Bodenquellen und die hauptsächliche Senke, die Reaktion mit dem Hydroxylradikal (OH), bestimmt. Eine Zunahme von CO ist mit einer Abnahme der OH-Konzentration verbunden. Umgekehrt nimmt die CO-Konzentration in der Atmosphäre ab, wenn die OH-Konzentration zunimmt. Da CO durchschnittlich eine Lebensdauer von etwa 2-3 Monaten in der Troposphäre hat, wird es zwar effektiv innerhalb einer Hemisphäre verteilt, aber eine vollständige interhemisphärische Durchmischung, die ein bis 2 Jahre dauert, kann nicht stattfinden [Fabian, 2002]. Im Bereich des meteorologischen Äquators, der durch die Innertropische Konvergenzzone (ITKZ) gekennzeichnet ist, ist der Meridionaltransport nahezu unterbunden und es bildet sich ein deutlicher interhemisphärischer CO-Gradient aus. Für die untere Troposphäre geben Novelli et al. [1998] maximale Abweichungen zwischen Nord- und Südhalbkugel von 160-180 nmol/mol CO an. Die CO-Verteilung in mittleren Breiten der Nordhemisphäre wird hauptsächlich von anthropogenen CO-Emissionen in den hochindustrialisierten Gebieten beeinflusst, während die CO-Verteilung auf der Südhalbkugel durch jahreszeitlich schwankende Emissionen von Waldbränden in den Tropen bestimmt wird. In Gebieten, die von Industrie oder Brandrodung beeinflusst sind, konnte eine deutliche positive Korrelation zwischen CO und O_3 und damit eine Ozonbildung nachgewiesen werden [Mauzerall et al., 1998; Zahn et al., 2002a].

Zur Untersuchung der großräumigen Verteilung von Ozon und seiner Vorläufergase werden seit den 90er Jahren vermehrt Messflugzeuge eingesetzt. Ein Schwerpunkt der umfangreichen Messungen mit instrumentierten Forschungsflugzeugen war u.a. die Untersuchung der Auswirkungen des Luftverkehrs auf die Ozonchemie im Bereich der Tropopause. Dazu wurden insbesondere im Bereich des nordatlantischen Flugkorridors mehrere Messkampagnen durchgeführt: NOXAR (*Nitrogen Oxides and Ozone along Air Routes*) [Brunner et al., 2001], POLINAT (*Pollution From Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor*) [Schumann et al., 2000], SONEX (*Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment*) [Singh et al., 1999]. Die Datensätze dieser und

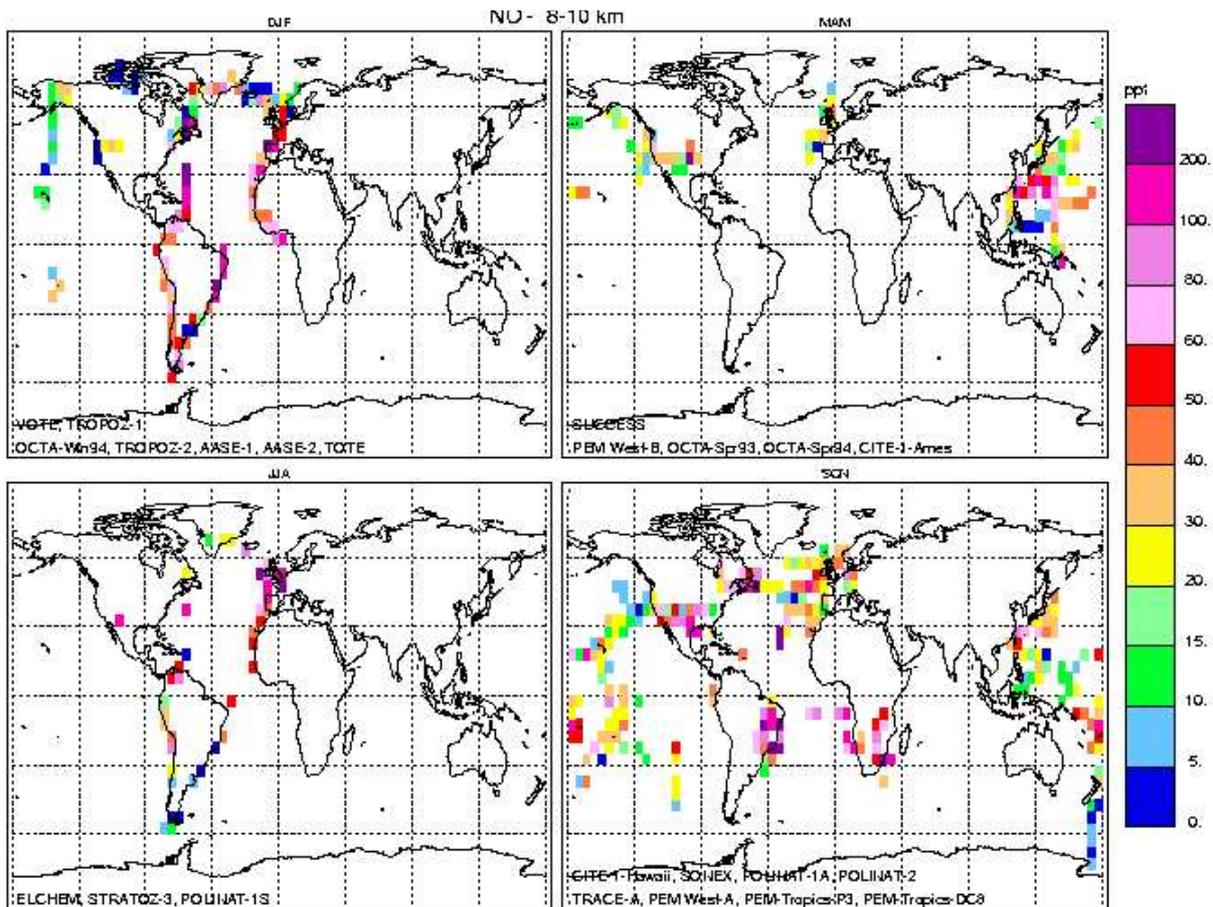


Abbildung 1.1: Mittelwerte für die NO-Konzentrationen [pmol/mol] in der oberen Troposphäre (8-10 km) in Abhängigkeit von der Jahreszeit. Die Daten stammen von Flugzeugmesskampagnen, die bis 1996 durchgeführt worden sind [Emmons, 2000]: <http://aoss.engin.umich.edu/SASSarchive/>.

weiterer bis 1996 durchgeführten Messkampagnen wurden von Louisa Emmons [2000] zu einer quasiglobalen Klimatologie zusammengefasst.

Die Abbildung 1.1 zeigt die von Emmons [2000] gemittelte Stickstoffmonoxidkonzentration in 8-10 km Höhe in Abhängigkeit von der Jahreszeit. Betrachtet man die verschiedenen Datensätze, fällt die hohe Variabilität der NO_x -Konzentrationen auf, die auf eine inhomogene geographische Verteilung der natürlichen und anthropogenen Emissionen und jahreszeitlichen Schwankungen zurückzuführen ist. Die hohen NO-Konzentrationen über den südamerikanischen und afrikanischen Tropen während der Trockenzeit werden durch Biomasseverbrennung verursacht. Weitere Konzentrationsmaxima finden sich über Nordamerika und Europa, die sich größtenteils auf die Verbrennung von fossilen Brennstoffen zurückführen lassen. Während in der vergleichsweise belasteten Nordhemisphäre mehrere Messkampagnen bis zum nördlichen Polarkreis durchgeführt wurden, ist die Datenmenge für die Südhemisphäre wesentlich geringer. Im Herbst der mittleren Breiten der Südhemisphäre wurden noch keine Messungen durchgeführt. Für diese Messregion liegen lediglich NO-Datensätze vor, die bei wenigen Messflügen während der Monate Juni bzw. Januar gewonnen wurden: STRATOZ III (*Stratospheric Ozone Experiment* im Juni 1984; Drum-

mond et al. [1988]) und TROPOZ II (*Tropospheric Ozone Experiment* im Januar/Februar 1991; Rohrer et al. [1997]).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Flugzeugmessungen von Ozon und Ozonvorläufergasen (Stickoxide und Kohlenmonoxid) für das Forschungsprojekt INCA (*Interhemispheric differences in cirrus properties due to anthropogenic emissions*) durchzuführen. Dies beinhaltete Messungen im März/April 2000 in mittleren Breiten der Südhemisphäre über Punta Arenas, Chile, 53 °S (erstmalig im lokalen Herbst) und im September/Oktober in vergleichbarer geographischer Breite über Prestwick, Schottland, 55 °N, ebenfalls im lokalen Herbst. Die Durchführung der Messungen wird in Kapitel 3 beschrieben. Die Analyse der gewonnenen Daten konzentriert sich auf folgende Themen:

- **Nord-Süd-Kontrast in mittleren Breiten:** Es wird untersucht, wie belastet die mittleren Breiten der Nordhemisphäre im Vergleich zur Südhemisphäre sind und welche Quellen die Spurengaszusammensetzung in der freien Troposphäre beeinflussen. Die Herkunft und das chemische Alter der Luftmassen wird mit Hilfe von meteorologischen Analysen in Verbindung mit Spurengaskorrelationen untersucht. Anhand von Messungen wird die Netto-Ozonbildungsrate in der mittleren und oberen Troposphäre abgeschätzt. Zudem werden Vergleiche mit früheren Flugzeugmesskampagnen durchgeführt. (Kapitel 4)
- **Meridionalverteilung von 60 °N - 60 °S:** Die Breitenverteilung der gemessenen Spurengase in der oberen Troposphäre wird mit Hilfe der Messungen bei den Transferflügen von Oberpfaffenhofen nach Punta Arenas und zurück untersucht. Die Flugroute führte entlang der Küsten von Nordamerika, Südamerika, Westafrika und Europa. Die während der Meridionalmessungen beobachteten Signaturen werden auf verschiedene Quellen zurückgeführt. Von besonderem Interesse ist die Herkunft der Luftmassen im Bereich der Innertropischen Konvergenzzone über Südamerika. Mit Hilfe von Satellitenbilddatenauswertung und Trajektorienanalyse werden Spurengastransporte und die Herkunft der vermessenen Luftmassen in der tropischen Troposphäre untersucht. Dies ermöglicht eine Zuordnung zu Quellen in Südamerika und Afrika. (Kapitel 5)
- **Vergleich der Messungen mit Ergebnissen von Chemie-Transport-Modellen:** Im Rahmen der Arbeit werden die INCA-Messergebnisse für die südlichen und nördlichen mittleren Breiten mit simulierten Spurengasfeldern von zwei globalen Chemie-Transport-Modellen (CTM) für die Messperioden verglichen. Die verwendeten Modelldaten wurden vom NCAR (MOZART - *Model for Ozone and related chemical tracers*) und NILU (CTM des Norwegischen Instituts für Luftforschung) zur Verfügung gestellt. (Kapitel 6)

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Ozonvorläufergase in der freien Troposphäre

2.1.1 Quellen und Verteilung

Die globale Verteilung des troposphärischen Ozons wird stark von seinen Vorläufergasen, insbesondere CO (Kohlenmonoxid) und NO_x (Stickoxide), beeinflusst. Durch anthropogene Aktivitäten wie Verbrennungsprozesse bei Industrie und Verkehr werden diese Gase in die Atmosphäre freigesetzt. Die Quellen sind räumlich und zeitlich stark variabel. Hohe Emissionsraten sind vor allem in den industrialisierten Gebieten zu finden. Die Verteilung der Spurenstoffe in der freien Troposphäre kann zum einen auf die atmosphärische Dynamik (Kapitel 2.2) und zum anderen auf chemische Prozesse (Kapitel 2.1.2) zurückgeführt werden. Ob photochemische Reaktionen, heterogene Umwandlungsprozesse oder Transport und Vermischung die Spurengasverteilung bestimmen, hängt vor allem von der Lebensdauer der betreffenden Substanz ab. Die Konzentrationen kurzlebiger Spurenstoffe wie NO und NO₂ (= NO_x) werden überwiegend durch die lokalen Produktions- und Abbaumechanismen bestimmt. Gegenüber der Lebensdauer der Stickoxide von wenigen Stunden bis Tagen besitzt Kohlenmonoxid eine Lebensdauer von einigen Monaten, deshalb sind für die CO-Verteilung Transportprozesse bestimmend.

Die Luftschadstoffe NO_x und CO werden hauptsächlich in Bodennähe emittiert und sind überwiegend anthropogenen Ursprungs. Nach Levy II et al. [1999] sind die anthropogenen NO_x-Emissionen in der Grenzschicht um das 8-fache höher als die Gesamtemissionen der freien Troposphäre. Nur in entlegenen Gebieten liegen die NO_x-Emissionen in der Grenzschicht und der freien Troposphäre in der gleichen Größenordnung. Die geschätzten jährlichen Emissionsraten für Stickoxide (NO + NO₂ = NO_x) und Kohlenmonoxid sowie deren wichtigsten Emissionsgebiete sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Die Verbrennung von fossilen Brennstoffen gehört zu den Hauptquellen von NO_x (21 Tg(N)/a) und konzentriert sich auf die industrialisierten Länder der Nordhemisphäre. Anthropogene Biomasseverbrennung (3-13 Tg(N)/a) spielt vor allem in den Tropen während der jeweiligen Trockenzeit eine wichtige Rolle. In geringerem Maße tragen Quellen, wie mikrobiologische NO-Produktion

Tabelle 2.1: Geschätzte Emissionen der Ozonvorläufergase NO_x und CO in der Troposphäre

Quellen	NO_x [Tg N/a]	CO [Tg/a]	Hauptsächliche Quellgebiete
Fossile Brennstoffe	21 ^a (20-24) ^b	500 (300-900) ^c	Mittlere Breiten der Nordhemisphäre
Biomassenverbrennung	8(3-13) ^c	500 ^c (400-748) ^d	85% in den Tropen ^e
Vegetation		75 ^f (60-160) ^c	80% in den Tropen ^f
Böden(mikrobiologische Produktion)	5.5(3-8) ^g		Landwirtschaftliche Nutzflächen incl. Weideland
Ozeane	0.5(< 1) ^h	50(20-200) ^c	
Blitze	3 ⁱ (2-20) ^c		Über den Kontinenten in den Tropen
Flugverkehr	0.9 ^j	0.1 ^a	Nördliche Hemisphäre 8-13 km; 30-60°Breite
NH ₃ -Oxidation	0.9(0-1.6) ^a		
Stratosphäre	0.6(0.4-1) ^a		Produktion durch $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{NO}_x$ und Transport in die Troposphäre
CH ₄ -Oxidation		760 ^k	>60% in den Tropen (30°S-30°N) ^f
NMKW ^l		683 ^k	>50% in den Tropen (30°S-30°N) ^f
Total	40	2570	

^aIPCC [1999] ^bHolland et al. [1999] ^cWMO [1999] ^dGalanter et al. [2000] ^eAndreae [1991] ^fGraedel und Crutzen [1994]

^gYienger und Levy II [1995] ^hBradshaw et al. [2000] ⁱHuntrieser et al. [2002] ^jSchumann [2001] ^kHolloway et al. [2000]

^lNicht-Methan-Kohlenwasserstoffe

im Erdboden, zur Gesamtemission bei. In den tropischen Gebieten über den Kontinenten kann die natürliche Stickoxidproduktion durch Blitze entscheidend das NO_x -Budget der freien Troposphäre beeinflussen. Der Unsicherheitsbereich der Emissionsrate für diese NO_x -Quelle ist mit 2-20 Tg(N)/a sehr groß im Vergleich zu anderen Quellen, wie zum Beispiel dem Eintrag aus der Stratosphäre (0.4-1 Tg(N)/a). In der Stratosphäre wird das NO über die Oxidation von biogenem Distickstoffoxid durch angeregten atomaren Sauerstoff gebildet. NO-reiche stratosphärische Luftmassen können vor allem in Verbindung mit Tropopausenfalten in die obere Troposphäre transportiert werden.

In der oberen Troposphäre ist die Lebensdauer der Stickoxide signifikant höher als in der bodennahen Grenzschicht und beträgt nach Pickering et al. [1998] in etwa 10 km Höhe mehrere Tage. Damit nimmt der Einfluss von NO_x auf chemische Prozesse mit der Höhe zu und vertikale Transportprozesse von Bodenemissionen in die obere Troposphäre gewinnen an Bedeutung. Die einzige direkte anthropogene Quelle in der oberen Troposphäre (8-13 km) stammt vom Flugverkehr. Während der Beitrag des Flugverkehrs mit 0.9 Tg(N)/a [Schumann, 2001] im Vergleich zu anderen NO_x -Quellen klein ist, können Flugzeugemissionen regional wie z.B. im Nordatlantischen Flugkorridor die größte Stickoxidquelle sein.

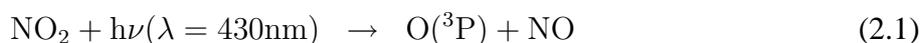
Neben den Stickoxiden sind in Tabelle 2.1 auch Quellstärken für die wichtigsten Kohlenmonoxidemissionen zu finden. Anthropogene und natürliche CO-Produktion sind in der gleichen Größenordnung. Eine der wichtigsten In-situ-CO-Quellen stellt die Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen (800 - 1500 Tg(CO)/a)[Kanakidou, 1999] dar. Die wichtigste Senke

des Kohlenmonoxids ist die Reaktion mit Hydroxylradikalen zu CO_2 : $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$. Durch die trockene Deposition wird nur ein geringer Anteil von CO aus der Atmosphäre entfernt. Nach Modellrechnungen von Hauglustaine et al. [1998] werden jährlich 2000 Tg (CO) photochemisch zerstört, während der Verlust durch Deposition nur 200 Tg (CO)/a beträgt. Aufgrund der Oxidations- und Depositionsprozesse ergibt sich eine Lebensdauer von CO von ungefähr einem Monat in den Tropen und bis zu über einem Jahr im Winter in den hohen Breiten [Staudt et al., 2001]. CO kann somit innerhalb einer Hemisphäre gut durchmischt werden. Zwischen den Hemisphären können jedoch Konzentrationsunterschiede erhalten bleiben, da die innertropische Konvergenzzone im Bereich des Äquators für die interhemisphärische Durchmischung wie eine Sperrschicht wirkt [Fabian, 2002]. Während das mittlere CO-Mischungsverhältnis in der freien Troposphäre auf der Südhalbkugel etwa 50-65 nmol/mol beträgt, treten auf der Nordhalbkugel selten Werte unter 100-125 nmol/mol auf, wobei in Quellnähe Konzentrationsspitzen von mehreren hundert nmol/mol häufig vorkommen [Novelli et al., 1992, 1994]. Die stark von anthropogenen Emissionen beeinflusste Nordhalbkugel weist signifikant höhere Konzentrationen in der Grenzschicht auf, die mit der Höhe abnehmen. Aus diesem Grunde eignet sich CO als Tracer für den Transport von verschmutzten Luftmassen aus der Grenzschicht.

2.1.2 Bedeutung der Vorläufergase für die Ozonchemie

In der Troposphäre wird Ozon bei der photochemischen Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen gebildet. Dabei wirken die NO und NO_2 und die Hydroxylradikale katalysierend. In Abbildung 2.1 werden in vereinfachter Weise die wichtigsten Reaktionswege dargestellt, welche im Zusammenhang mit der troposphärischen Photochemie wichtig sind.

Die Photolyse von Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid und atomarem Sauerstoff kann Ozon über folgende Reaktionen bilden:



Dabei ist $\text{O}({}^3\text{P})$ ein Sauerstoffatom im Grundzustand und M steht für ein Molekül, das als Stoßpartner zur Impulserhaltung dient. Es ergibt sich jedoch aus den Reaktionen 2.1-2.2 keine Ozonproduktion, da Ozon mit Stickstoffmonoxid (Produkt in 2.1) sehr schnell zu Stickstoffdioxid zurückreagiert:



Zwischen NO, NO_2 und O_3 (Reaktionen 2.1-2.3) stellt sich innerhalb weniger Minuten ein photostationäres Gleichgewicht [Atkinson, 2000] ein, das dadurch charakterisiert ist, dass sich die Konzentrationen mit der Zeit nicht mehr verändern (d.h. z.B. $\delta[\text{NO}_2]/\delta t = 0$):

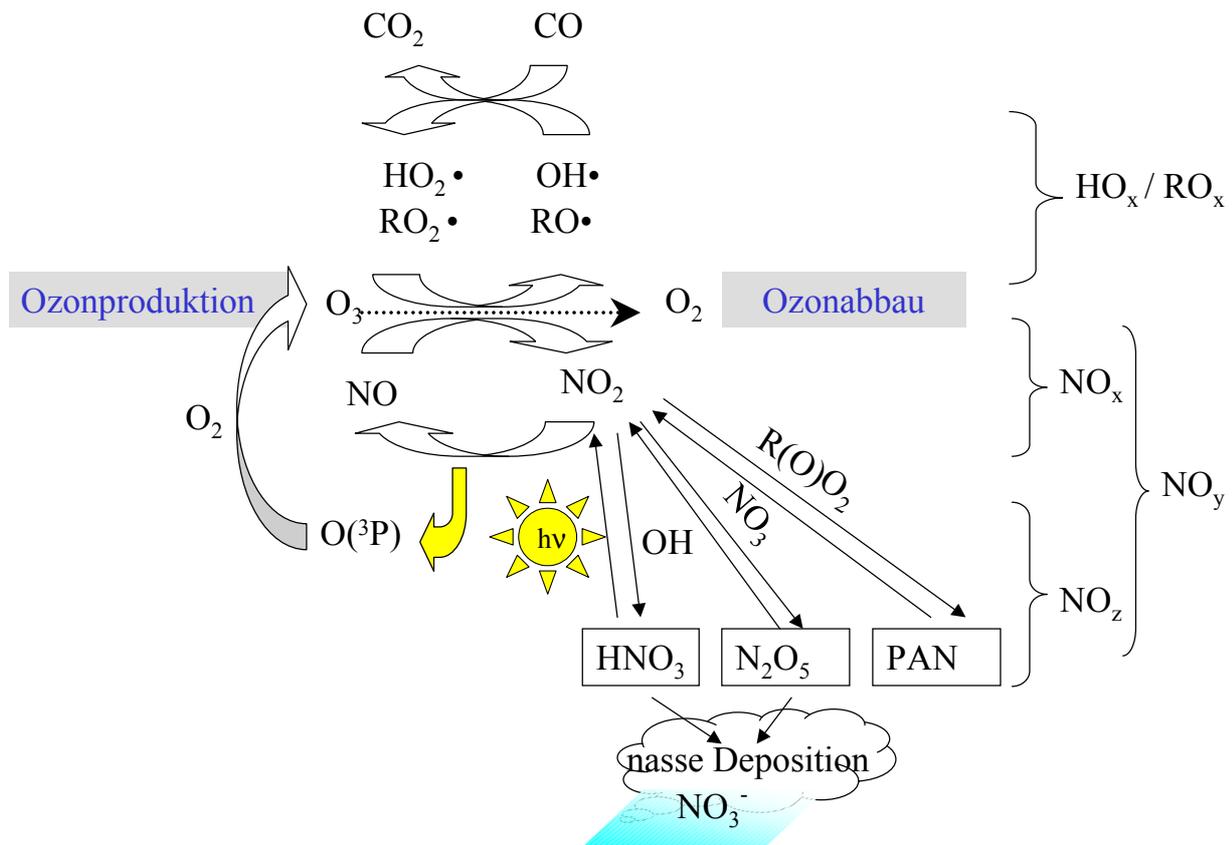


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der troposphärischen HO_x- und NO_x- Zyklen.

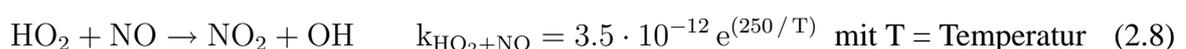
$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = k_{2.3} \frac{[\text{O}_3]}{J(\text{NO}_2)} \quad (2.4)$$

mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{O}_3+\text{NO}}$ [(cm³/Molekül)/s] (siehe Anhang) und der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ [1/s].

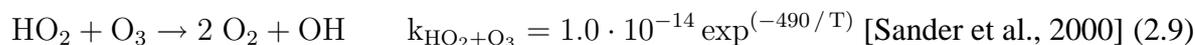
Um netto Ozon zu bilden, muss anstelle von O₃ ein anderes Oxidans mit NO reagieren. Reaktive Peroxyradikale wie HO₂ und RO₂ (R = organischer Rest) können als Oxidationsmittel in den NO_x-Zyklus eingreifen. Das Hydroxylradikal OH, das hauptsächlich durch die Reaktion zwischen einem angeregten Sauerstoffatom O(¹D) (Bildung durch Photolyse von O₃ bei λ = 320 nm) und Wasserdampf gebildet wird, leitet den so genannten HO_x-Zyklus ein. Am Beispiel der Vorläufersubstanz CO wird die HO_x-Oxidationskette gezeigt:



Die in Gleichung 2.7 gebildeten Peroxyradikale oxidieren NO zu NO₂ (mit dem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{\text{HO}_2+\text{NO}}$ [(cm³/Moleküle)/s]) [Sander et al., 2003]:



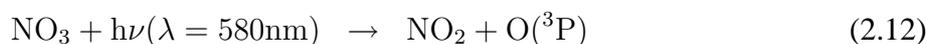
Die durch Reaktion 2.8 gebildeten OH-Radikale können wiederum CO oder andere organische Verbindungen angreifen und erneut Peroxyradikale erzeugen, womit der katalytische HO_x-Kreislauf geschlossen wird. Ebenso erhält man OH-Radikale nach folgender Oxidationsreaktion zurück:



Reaktion 2.9 führt zum chemischen Abbau von Ozon. Der Ozonabbau tritt lediglich in unbelasteten Regionen mit sehr niedrigen NO-Konzentrationen auf, wenn die Reaktion 2.9 schneller abläuft als die Konkurrenzreaktion 2.8. Das [NO]/[O₃]-Verhältnis, bei dem der Übergang vom Ozonabbau zur Ozonproduktion stattfindet, kann aus dem Verhältnis der reaktionsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{HO}_2+\text{O}_3}/k_{\text{HO}_2+\text{NO}}$ zu $2 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt werden (siehe auch Kapitel 2.1.3). Bei sehr hohen NO_x-Konzentrationen kann die Bildung von Salpetersäure, welche ebenfalls OH-Radikale verbraucht, die O₃-Bildung über die RO_x-Chemie vermindern.



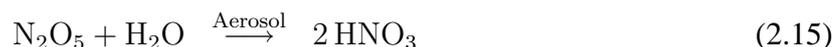
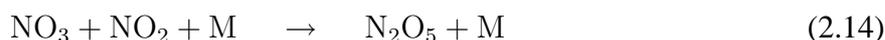
Diese Reaktion stellt eine OH-Radikalsenke dar, falls HNO₃ durch nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt wird. Besteht keine heterogenen Senke, können höher oxidierte Formen wie das Nitratradikal NO₃ entstehen, welches im Sonnenlicht wieder zu NO₂ photolytisch.



Tagsüber wird NO₃ innerhalb von etwa einer Minute zu NO₂ photolytisch. Nach Sonnenuntergang nimmt die Bedeutung der Nitratbildung durch die Reaktion 2.13 von NO₂ mit O₃ zu. Am Tag ist diese Reaktion unbedeutend, weil die Nitratradikale sehr schnell photolytisch zerfallen.



NO₃-Radikale befinden sich gemäß Gleichung 2.14 im Gleichgewicht mit N₂O₅, welches an Aerosolteilchen mit Wasser Salpetersäure bilden kann (Gleichung 2.15).



Die Ozonproduktion kann über die Bildung von Peroxyacetylnitrat (CH₃C(O)OONO₂, PAN) vermindert werden, da die Vorläufergase Stickoxide und Kohlenwasserstoffradikale chemisch gebunden werden. PAN entsteht durch photochemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von NO_x. Beispielsweise kann durch mehrfache Oxidation des Acetaldehyds das reaktive Peroxyacetylradikal (CH₃C(O)OO) entstehen, welches mit NO₂ wie folgt reagiert:



Das in Reaktion 2.16 gebildete PAN kann durch thermischen Zerfall wieder zu den Ausgangsprodukten dissoziieren. Während die Lebenszeit von PAN bei 295 K nur etwa 1 h beträgt, kann es bei 240 K bis zu mehreren Monaten stabil sein [Jacob, 2000]. Somit kann PAN über die obere Troposphäre (niedrige Temperaturen) über große Entfernungen in Reinluftgebiete transportiert werden, wo es durch Thermolyse (bei höheren Temperaturen) eine NO_x -Quelle darstellt. PAN ist ein wichtiger Vertreter der oxidierten Stickoxide. Zu den oxidierten Stickoxidkomponenten zählen neben PAN, NO_3 , HNO_3 , HNO_2 , HO_2NO_2 , $2\text{N}_2\text{O}_5$, weitere organische Nitrate und partikuläres Nitrat. Die Summe der reaktiven (NO_x) und oxidierten Stickoxide kann als NO_y zusammengefasst werden.

2.1.3 Netto-Ozonproduktionsrate

Um die zeitliche Änderung der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der NO_x -Konzentration abschätzen zu können, müssen die Reaktionen, welche die Hydroxyradikale und Peroxyradikale ineinander überführen (HO_x -Zyklus), sowie der NO_x -Zyklus berücksichtigt werden. Der Nettogewinn bzw. -verlust von Ozon in einem Volumenelement der Luft wird außer von der In-situ-Chemie von den unterschiedlichen Flüssen in und aus dem Luftvolumen bestimmt. Wird beispielsweise ozonreiche Luft aus der Stratosphäre in das Luftvolumenelement transportiert (T), erhöht sich die Ozonkonzentration in dem betrachteten Luftvolumen. Eine typische Ozonsenke ist dagegen die trockene Deposition (D). Bilanziert man die Ozonquellen und -senken in einem Luftvolumen, ergibt sich für die Ozonbildungstendenz:

$$\frac{\delta[\text{O}_3]}{\delta t} = P - Z + T - D \quad (2.17)$$

wobei P die photochemische Ozonbildungsrate und Z die Summe der chemischen Verluste sind. Die Ozonproduktionsrate P ergibt sich aus den Reaktionen von HO_2 und RO_2 mit NO (vgl. Reaktion 2.8):

$$P = k_{\text{HO}_2+\text{NO}}[\text{HO}_2][\text{NO}] + k_{\text{RO}_2}[\text{RO}_2][\text{NO}] \quad (2.18)$$

Entscheidend für den Beitrag der Kohlenwasserstoffe zur Ozonbildung ist jeweils die Menge der gebildeten Peroxyradikale, HO_2 und RO_2 . Da Methan um etwa 3 Größenordnungen häufiger in der Atmosphäre auftritt als die länger-kettigen Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW), wird der RO_2 Ozonproduktionsterm hauptsächlich durch das CH_3O_2 -Radikal bestimmt. Das Methylperoxyradikal entsteht bei der Methanoxidation und kann wie das HO_2 -Radikal NO oxidieren:



Die wichtigsten chemischen Verluste von Ozon stellen die Reaktionen mit HO_2 und OH und die Photolyse von Ozon dar. Die Photolyse von Ozon bei $\lambda = 320 \text{ nm}$ erzeugt $\text{O}(^1\text{D})$, das wie in Gleichung 2.5 beschrieben mit Wasserdampf zu Hydroxylradikalen reagiert. Die Summe der Verlustterme ergibt für die Ozonzerstörungsrate Z :

$$Z = k_{\text{HO}_2+\text{O}_3}[\text{HO}_2][\text{O}_3] + k_{\text{OH}+\text{O}_3}[\text{OH}][\text{O}_3] + k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{O}(^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] \quad (2.22)$$

Wie im Kapitel 2.1.2 bereits beschrieben, kann die Netto-Ozonproduktionsrate sowohl negative als auch positive Werte ergeben. Dies ist zum einen stark von der NO_x -Gehalt der Luft (NO -arm bzw. reich) und zum anderen auch von den Umgebungsbedingungen wie Sonneneinstrahlung, Temperatur und Druck, d.h. von der Jahreszeit, Höhe und geographischen Breite abhängig. In der oberen Troposphäre in 10 km Höhe reagiert das Peroxyhydroxyl 10000 mal schneller mit NO (2.8) als mit O_3 (2.9). Abbildung 2.2 nach [Ehhalt und Rohrer, 1995] zeigt, dass der Übergang von der Ozonsenke zur Ozonproduktion bei einem NO_x -Volumenmischungsverhältnis von 20 pmol/mol stattfindet. Oberhalb dieser kritischen Stickoxidkonzentration wird die Netto-Ozonproduktion positiv. Bei NO_x -Konzentrationen $>110 \text{ pmol/mol}$ dominieren Abbruchreaktionen der HO_x -Kette, welche beispielsweise OH -Radikale in HNO_3 (Reaktion 2.10) überführen. Als weitere Reaktionen, die HO_x reduzieren und damit die Ozonproduktion limitieren, sind zu nennen:

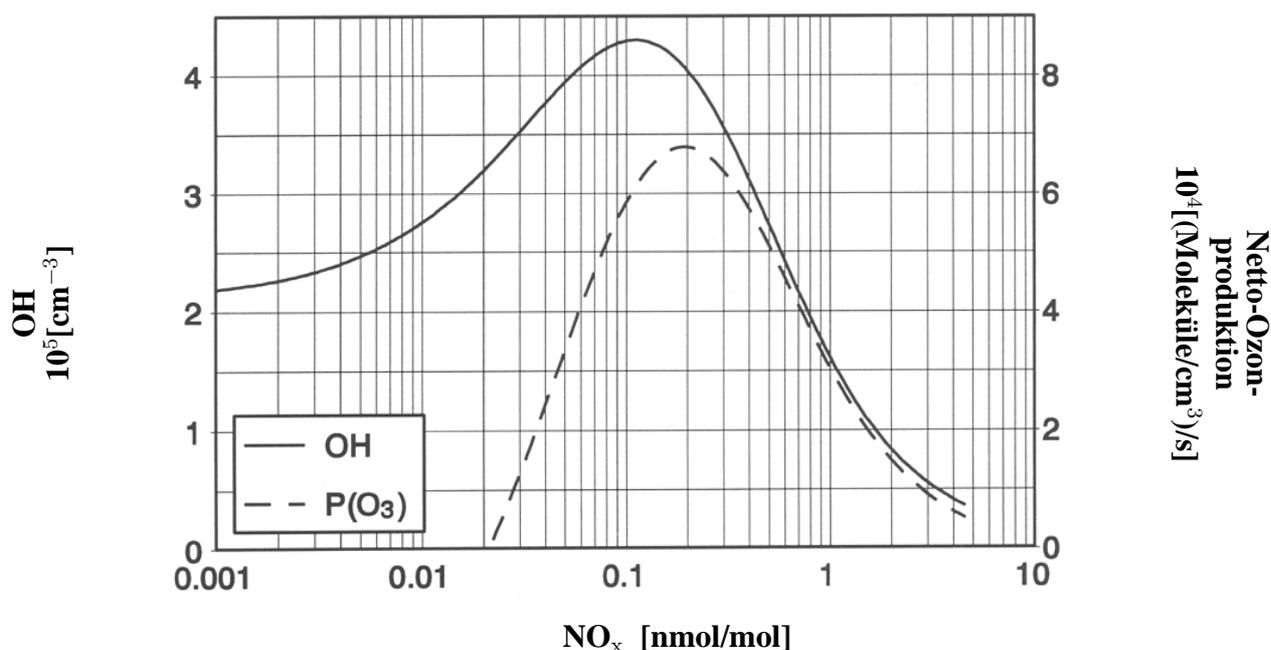
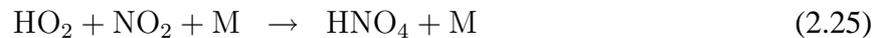
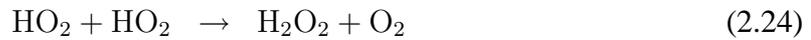


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der OH Konzentration und der Netto Ozonproduktion vom NO_x -Mischungsverhältnis, berechnet für Juni, 10 km Höhe und 45° [Ehhalt und Rohrer, 1995].



Die Kombination dieser beiden gegenläufigen Effekte führt zu einer stark nichtlinearen Abhängigkeit der OH-Konzentration und der Netto-Ozonproduktion von NO_x . Dies ist beispielhaft für den Sommermonat Juni, in 10 km Höhe bei 45°N bei einer angenommenen Ozonkonzentration von 100 nmol/mol in Abbildung 2.2 dargestellt [Ehhalt und Rohrer, 1995].

2.2 Transportvorgänge in der Atmosphäre

2.2.1 Globale Zirkulationsmuster

Für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre ist auch von Bedeutung, wie effizient Emissionen in der Atmosphäre verteilt werden. Die Ausbreitung und Durchmischung von emittierten Spurenstoffen erfolgt nach unterschiedlichen Skalen. Es wird zwischen großskaligen Transportprozessen mit einer Ausdehnung von über 1000 km (z.B. quasistationäre Hochdrucksysteme) und mesoskaligen Prozessen der Größenordnung von 100 km (z.B. Vertikaltransport durch Gewitterwolken) unterschieden. Im folgenden Abschnitt wird eine kurze Übersicht über großräumige, globale Zirkulationsformen gegeben.

Die großräumige Zirkulation der Atmosphäre wird durch die Sonnenstrahlung bzw. durch das Verhältnis von Ein- und Austrahlung angetrieben. In der Äquatorzone ist ein Energieüberschuss, polwärts dagegen ein Energiedefizit zu verzeichnen. Damit ein Temperatúrausgleich stattfinden kann, wird in der Atmosphäre der Wärmeüberschuss von den niedrigen zu hohen Breiten transportiert. Dieser meridionale Wärmetransport findet im wesentlichen in drei Zirkulationszellen, jeweils auf der Nord- und auf der Südhalbkugel statt und ist in Abbildung 2.3 beispielhaft für die nördliche Hemisphäre dargestellt.

Unter der in den tropischen Breiten im Jahresverlauf zwischen 23°N und 23°S senkrecht stehenden Sonne erhitzt sich das Land so stark, dass dort entsprechend der Landmassenverteilung eine thermisch bedingte Tiefdruckrinne entsteht. Bei hoher Luftfeuchtigkeit bilden sich in den aufsteigenden Luftmassen hochreichende Cumulonimbus Wolken, die meist mit ausgeprägtem konvektiven Niederschlag und Gewitterbildung verbunden sind. Im Bereich der tropischen Tropopause in einer Höhe von 16-17 km, fließt die Luft polwärts ab und wird durch die Corioliskraft zur Westströmung (*Antipassat*). Zwischen 20 - 40°N Breite sinken die Luftmassen über einer Region ab, die durch hohen Bodenluftdruck (*subtropischer Hochdruckgürtel*) und schwache Winde (*Rossbreiten*) charakterisiert ist. Die so genannte Hadleyzirkulation wird geschlossen, indem die Luft in der unteren Troposphäre der subtropischen Breiten als Nord-Ost-Passat zur Innertropischen Konvergenzzone (ITKZ) zurückströmt. Im jahreszeitlichen Verlauf verändert sich sowohl die Lage der ITKZ als

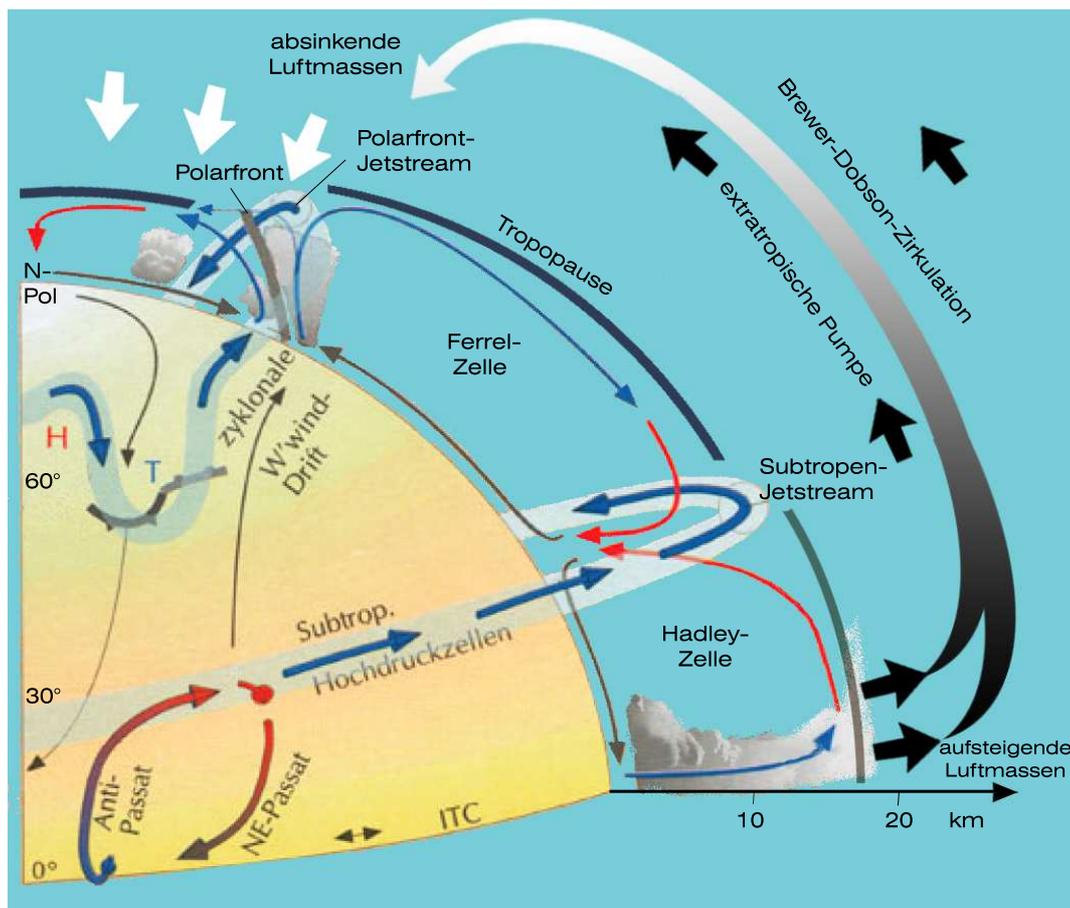


Abbildung 2.3: Atmosphärisches Zirkulationsschema beispielhaft für die Nordhalbkugel. Adaption von Klett-Perthes [2000].

auch die Intensität der Hadleyzirkulation, die in der jeweiligen Winterhemisphäre aufgrund des ausgeprägteren meridionalen Temperaturgradienten verstärkt ist.

Weiter polwärts, bis etwa 70° schließt sich das *planetarische Westwindband* mit einer Frontalzone (Polarfront mit Polarfront-Strahlstrom) an. Polwärts dieser Frontalzone entstehen Tiefdruckgebiete (z.B. Islandtief), während äquatorwärts Gebiete mit wärmerer Luft und höherem Druck auftreten (z.B. Azorenhoch). Je nach den thermischen bzw. Luftdruckverhältnissen und den topographischen Bedingungen (Gebirge) bildet sich der Westwindgürtel mäanderförmig aus und ruft die Bildung von ostwärts driftenden Zyklonen oder Zyklonenfamilien hervor. Fasst man diese Strömungen über mehrere Monate zusammen, ergeben sich im Mittel absinkende Luftmassen über den Subtropengürtel, polwärts strömende Luft in Bodennähe, aufsteigende Luftmassen in der subpolaren Tiefdruckrinne und schließlich äquatorwärts fließende Luft in der Höhe. Diese Zirkulation der mittleren Breiten wird als Ferrel-Zirkulation bezeichnet.

In den Polargebieten werden die Westwinde der mittleren Breiten durch östliche Winde abgelöst, die in Bodennähe von der polaren Hochdruckzone zur subpolaren Tiefdruckrinne strömen. Diese Zirkulationszelle mit absinkenden Luftmassen in der Hochdruckzone und aufsteigenden Luftmas-

sen in der Tiefdruckrinne weist ebenso wie das tropische System (Hadleyzelle) eine thermisch direkte Zirkulation auf.

Die Tropopause sinkt diskontinuierlich vom Äquator zum Pol hin ab. Deutliche Höhenstufen befinden sich zum einen in den Subtropen und zum anderen in den subpolaren Regionen (zwischen 50 und 70° N). Durch diese Tropopausenbrüche kann ein Austausch von Luftmassen der Stratosphäre mit der Troposphäre (engl. *stratosphere-troposphere-exchange*, *STE*) zustande kommen. Aufgrund der scharfen horizontalen Temperaturgradienten in diesen Regionen entstehen in etwa 200 hPa bzw. 300 hPa der subtropische bzw. polare Strahlstrom (engl. *jet stream*). Diese Starkwindbänder können Windgeschwindigkeiten bis zu 100 m/s erreichen [Roedel, 1994].

Schließlich ist in Abbildung 2.3 die großskalige Brewer-Dobson Meridionalzirkulation schematisch dargestellt. Der aufsteigenden Ast der Hadleyzirkulation ist Teil dieser großräumigen Zirkulation und transportiert troposphärische Luft bis in die Stratosphäre, während abwärts gerichtete Flüsse in den mittleren und hohen Breiten zum Eintrag stratosphärischen Ozons und anderen Spurenstoffen aus höheren Schichten in die Troposphäre führen. Der Transport durch die ansonsten als trennende Inversionsschicht angesehene Tropopause ist jedoch nur unter geeigneten Bedingungen möglich, z.B. bei der Bildung von Filamenten oder Tropopausenfaltungen.

2.2.2 Zonaler Transport in den mittleren Breiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind insbesondere die Transportmechanismen in den mittleren Breiten von Bedeutung, da in diesem Gebiet die beiden Hauptmesskampagnen von INCA stattfanden. Die Abbildung 2.4 veranschaulicht die allgemeinen Transportbedingungen zur Zeit der jeweiligen INCA-Kampagnen. Weitere Ausführungen zu den synoptischen Bedingungen während der einzelnen Kampagnen werden getrennt für die Süd- bzw. Nordhemisphäre in Kapitel 4.2 und 4.2.2 gegeben.

Das bestimmende großräumige Windsystem in den mittleren Breiten der Nord- und Südhemisphäre ist die außertropische Westwindzirkulation, die als geostrophische Strömung breitenparallel verläuft. Bei starken meridionalen Temperaturgradienten wird diese Zonalzirkulation instabil und geht in eine Wellenzirkulation über, um den Wärmetransport zwischen den Polen und dem Äquator zu ermöglichen. Chang [1999] untersuchte anhand von ECMWF-Analysen (Zeitraum von 13 Jahren) die Transporteigenschaften der mäandernden Strömung hinsichtlich jahreszeitlicher und hemisphärischer Unterschiede. Für die jeweiligen Sommermonate (Südhemisphäre: Dez.-Feb./ Nordhemisphäre: Juni-August) zeigten die Klimatologien von Zugbahnen, dass die Zyklonen entlang des Polarfrontstrahlstroms wandern, der zu dieser Jahreszeit auf beiden Hemisphären zonal symmetrisch verläuft. In den südlichen mittleren Breiten (50° S) bewegten sich die Luftmassen im Sommer mit einer mittleren zonalen Geschwindigkeit von 22 m/s bei 300 hPa. Dies bedeutet, dass ein Luftpaket in dieser Höhe etwa 14 Tage braucht, um entlang des 50°-Breitenkreis die Erde zu umrunden. Für den Sommer auf der Nordhalbkugel entlang der gleichen geographischen Breite gibt Chang [1999] mittlere zonale Windgeschwindigkeiten (bei 300 hPa) zwischen 10 und 20 m/s an. Zu den größeren zonalen Variationen tragen die auf die Nordhemisphäre konzentrierten Land-

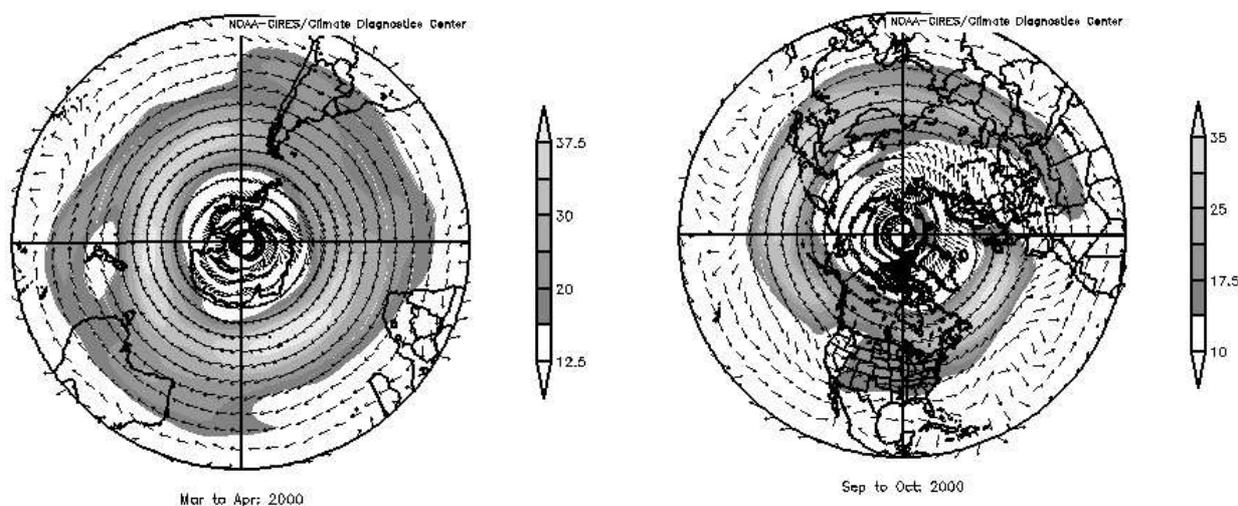


Abbildung 2.4: Mittlere Horizontalgeschwindigkeit (Grauschattierung) und -richtung der Monate März-April 2000 bzw. September-Oktober 2000 der Süd- bzw. Nordhemisphäre für das Druckniveau 300 hPa (NCEP/NCAR Reanalyse) - Die Bilder wurden auf der NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center Internetseite erzeugt: <http://www.cdc.noaa.gov/>

massen aufgrund der Topographie sowie die Land-Wasser Temperaturverteilung bei. Während der Herbst- und Wintermonate ist der Polarfrontstrahlstrom häufig asymmetrisch und es treten höhere mittlere zonale Windgeschwindigkeiten als im Sommer auf mit lokalen Maxima von > 60 m/s. Die aktuelle Lage des Polarfrontstrahlstroms kann auf Höhenkarten (bei 300 hPa) durch ein schmales Band mit sehr starken Temperatur- oder PV-Gradienten bestimmt werden. Auf klimatologischen Karten (Jahreszeit- oder Monatsmittel) zeigen erhöhte Windgeschwindigkeiten bei 300 hPa den mittleren Verlauf des Polarfrontstrahlstroms. Abbildung 2.4 zeigt anhand der Iso-tachen des mittleren Vektorwindes in 300 hPa am Beispiel der Herbstsaison 2000 den Süd- bzw. Nordpolarfrontjet. Vektorwinde über 30 m/s zeigen die mittlere Lage der Strahlströme an. Auf der Südhalbkugel, wo keine größeren Störungen durch Landmassen auftreten, geht das Starkwindband ohne Unterbrechungen um die ganze Erde herum. Dagegen sind die longitudinalen Änderungen auf der Nordhalbkugel ausgeprägter und können in nordatlantische und pazifische Zugbahnen unterteilt werden (siehe Abbildung 2.4).

2.2.3 Vertikaltransport

Die zonalen Variationen in der Spurengasverteilung der oberen Troposphäre sind stark abhängig von der Lage der Quellgebiete und der Effektivität des vertikalen Transportes in der Troposphäre. Häufig finden sich große Konzentrationsgradienten in der Vertikalen. Die vertikale Verteilung der Spurengase ist auch für den troposphärischen Ozonkreislauf von zentraler Bedeutung. Werden aus der verschmutzten planetaren Grenzschicht Ozonvorläuferschadstoffe, insbesondere Stickoxide, in

die freie Troposphäre transportiert, kann dort vermehrt Ozon produziert werden. Atmosphärische Hebungsvorgänge unterliegen unterschiedlichen Zeitskalen. Während Gewitter oder Cumuluswolken Luftmassen innerhalb einer halben bis wenigen Stunden aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre transportieren können, dauert der Vertikaltransport durch aufsteigende Luftströmungen in Tiefdruckgebieten 1 bis 2 Tage (z.B. durch Transportbänder wie Warm-Conveyor-Belts) [Bjerknes, 1910; Browning et al., 1973, 1999].

Konvektionsprozesse werden durch dynamische und thermische Instabilitäten erzeugt. Die so genannte thermisch bedingte Turbulenz wird durch Dichteunterschiede, z.B. durch die Erwärmung der Luft am Erdboden, angetrieben. Die Größenordnung von derartigen Konvektionszellen reicht von einigen Zentimetern, z.B. für aufsteigende Warmluftblasen über einem erhitzten Stein, bis hin zu hunderten von Kilometern für die so genannten Wolken-Cluster (mesoskalige konvektive Komplexe). Letztere treten vor allem in tropischen Gebieten als Anhäufung von gewaltigen Cumulonimben(CB) auf und transportieren große Mengen Warmluft und Wasserdampf nach oben.

Eine der ersten Untersuchungen über Transportmechanismen in Gewittern führte Dickerson et al. [1987] durch. Es wurden stark erhöhte Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen (NMKW) und CO im konvektiven Ausfluss einer Gewitterwolke gefunden, deren Maxima in 10 km Höhe (über NN) auftraten. Nach Hauf et al. [1995] wurden bei einem Gewitter in mittleren Breiten ebenfalls in Höhe von 10 km NO-Konzentrationen gefunden, die höher als die Hintergrundkonzentration im Einflussbereich der Konvektionszelle waren. Diese Erhöhung wurde der NO_x-Produktion durch Blitze zugeschrieben. Während des europäischen Feldexperimentes EULINOX (*European Lightning Nitrogen Oxides Experiment*, Juli 1998) betrug der durch Blitze erzeugte NO_x- Anteil in einer Gewitterwolke (im Mittel 1.3 ± 0.7 nmol/mol NO_x) bis zu 70 % [Huntrieser et al., 2002]. Die restlichen 30% wurden mit Hilfe der Grenzschichttracer CO und CO₂ dem konvektiven Transport zugeschrieben. Je nach Blitzaktivität der untersuchten Gewitter und Entfernung von der Gewitterzelle können diese Anteile sehr unterschiedlich sein. Im Rahmen der INCA-Kampagne wurden beim Überflug der tropischen Breiten ebenfalls Luftmassen vermessen, die durch konvektiven Transport und Blitzaktivitäten beeinflusst worden sind. Diese Messergebnisse werden ausführlich in Kapitel 5.3.2.1 vorgestellt.

2.2.4 Charakterisierung der Tropopausenregion

Die Tropopause trennt die gut durchmischte Troposphäre von der darüberliegenden stabil geschichteten Stratosphäre. Durch die stabile Schichtung der Stratosphäre erfolgt die Dynamik quasi horizontal entlang der Isentropen (Flächen gleicher potentieller Temperatur) und die Transportzeitskalen sind entsprechend groß. Während in der Stratosphäre Transportprozesse Monate bis Jahre dauern, ist die charakteristische Zeit des Vertikalaustausches in der Troposphäre wesentlich kürzer (z.B. Tage). Die langen Zeitkonstanten für die Mischung in der Stratosphäre bewirken durch photochemische Prozesse und Oxidationsreaktionen das so genannte chemische Altern der Luftmassen. Einer der bedeutendsten photochemischen Prozesse ist die Bildung von O₃, weswegen die Stratosphäre auch als Ozonosphäre bezeichnet wird. Die chemische Zusammensetzung der

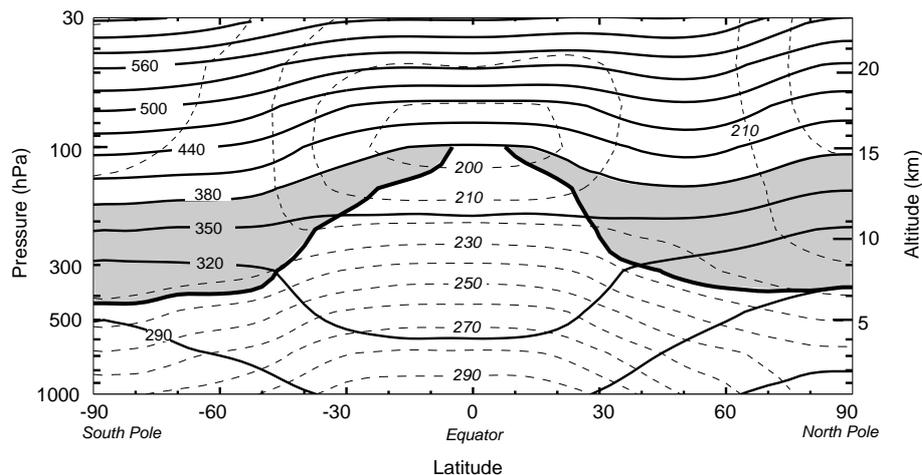


Abbildung 2.5: Vertikalschnitt von Zonalmitteln der potentiellen Temperatur (durchgezogen) und tatsächlicher Temperatur (gestrichelt) in K. Die fettgezeichnete Linie bezeichnet die dynamische Tropopause bei 2 PVU für $\theta < 380$ K. Der grau schraffierte Bereich repräsentiert die unterste Stratosphäre. Abbildung entnommen aus Holton et al. [1995]

Stratosphäre unterscheidet sich also stark von der troposphärischen.

In den Extratropen beeinflussen die großräumigen Wellenprozesse und die mittlere meridionale Zirkulation die Höhe der Tropopause. Dies bedeutet, dass bei den Messungen der INCA-Kampagne in den mittleren Breiten je nach Lage des Strahlstromes unterschiedlich hohe Tropopausenhöhen zu erwarten sind. Um die Falcon-Flughöhe relativ zur Tropopausenhöhe während der INCA Transferflüge einschätzen zu können, wird zunächst der meridionale Verlauf der Tropopause beschrieben. Danach werden für die Interpretation der vertikalen Spurengasverteilungen die in der Literatur verwendeten Tropopausendefinitionen vorgestellt.

Die Tropopause befindet sich je nach geographischer Breite oder Jahreszeit in einer Höhe zwischen 8 und 17 km. Abbildung 2.5 zeigt, dass die Tropopause zu den Polen hin absinkt, und zwar von einer potentiellen Temperatur θ von 380 K in der Äquatorregion, auf ca. 310 ± 10 K in den Extratropen.

Als unterste Stratosphäre wird die Luftschicht bezeichnet, die zwischen der lokalen Tropopause und einem potentiellen Temperaturniveau (θ) von 380 liegt [Holton et al., 1995], das ungefähr mit der mittleren Höhe der tropischen Tropopause übereinstimmt. Der grau schraffierte Bereich in Abbildung markiert die untersten Stratosphäre, deren Isentropen (Flächen gleicher potentiellen Temperatur θ) die Tropopause niederer Breiten schneidet. In dem Bereich der subtropischen Tropopause, wo die Isentropen die Tropopause schneiden, finden häufig Stratosphären-Troposphären austausche in beiden Richtungen statt. Oberhalb der Fläche $\theta \cong 380$ liegt die mittlere bzw. obere Stratosphäre, in der die globale Meridionalzirkulation durch extratropische Störungen wie planetarische Wellen angetrieben wird (extratropische Pumpe vgl. Holton et al. [1995]).

Zur Definition der Tropopause können unterschiedliche Kriterien wie die Temperatur, dynamische Größen oder die chemische Zusammensetzung der Luft (Ozon- oder Wasserdampfmischungs-

verhältnis) herangezogen werden. Alle Tropopausendefinitionen haben gemeinsam, dass sich eine bestimmte atmosphärische Eigenschaft beim Übergang von der Troposphäre zur Stratosphäre signifikant verändert.

Mit Hilfe des vertikalen Temperaturverlaufs kann die Tropopause eindeutig definiert werden. Die stetige Temperaturabnahme mit der Höhe $-\frac{dT}{dz}$ in der oberen Troposphäre wird beim Übergang zur Stratosphäre wesentlich schwächer, konstant oder verändert sein Vorzeichen (Inversionsschicht). Die World Meteorological Organization WMO [1957] definiert die thermische Tropopause als untere Grenze einer mindestens 2 km mächtigen Schicht, in der die Temperatur maximal 2 K/km abnehmen darf.

Als weiterer Parameter zur Unterscheidung troposphärischer und stratosphärischer Luft eignet sich die dynamische Größe der potentiellen Wirbelstärke (potentiellen Vorticity, PV), die in der unteren Stratosphäre aufgrund der stabilen Schichtung mit der Höhe stark zunimmt. Im Vergleich mit der thermischen Tropopause und globalen Tropopausenanalysen [Hoerling et al., 1991] empfehlen Grewe und Dameris [1996] eine Fläche konstanter potentieller Vorticity mit dem Wert 3 PVU (*potential vorticity unit* 1 PVU = $10^{-6}(1/m^2)/s$) als geeigneten Schwellenwert.

Die PV ist oberhalb der Tropopause mit der Ozonkonzentration korreliert, so dass mit Hilfe des Ozonmischungsverhältnisses die sogenannte Chemopause definiert werden kann. In früheren Arbeiten wurden häufig O_3 -Konzentrationen als Unterscheidungsmerkmal festgelegt, die zwischen 60 nmol/mol für den arktischen Winter und bis zu 130 nmol/mol in den mittleren Breiten betragen [Zahn et al. [2002b] und darin angegebene Referenzen]. Für die Nordhemisphäre wird üblicherweise ein Grenzwert von 100 nmol/mol [Thouret et al., 1998; Talbot et al., 1999] verwendet. Um Fehler aufgrund von jahreszeitlichen Schwankungen der Ozonkonzentrationen (Ozonmaximum im Frühling auf der NH) zu vermeiden, empfehlen Zahn und Brenninkmeijer [2003] eine chemische Tropopausendefinition, die sich auf die CO- O_3 -Korrelation stützt. Messungen im Rahmen des dreijährigen CARIBIC-Projektes (*Civil Aircraft for Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container*) zeigten einen Übergang von einer schwachen bis positiven CO- O_3 -Korrelation in der oberen Troposphäre, zu einer eindeutig negativen CO- O_3 -Korrelation in der unteren Stratosphäre. Diese Tropopausendefinition wurde auch für die Klassifizierung der INCA-Daten herangezogen und wird im Detail in Kapitel 4.1 beschrieben.

2.3 3-D-Chemie-Transportmodelle

In den letzten Jahren haben sich dreidimensionale globale Chemie-Transportmodelle (CTMs) und gekoppelte Klima-Chemie-Modelle (engl.: *chemistry general circulation models*, C-GCMs) zu Standardmodellen entwickelt, um Auswirkungen von einzelnen Schadstoffquellen auf die globale Spurengasverteilung zu untersuchen [Brunner et al., 2003]. Eine der möglichen Anwendungen ist die Beschreibung von anthropogen verursachten Änderungen der NO_x -Konzentrationen und ihre Auswirkungen auf den Ozonhaushalt. Da die Ozonbildung in nichtlinearer Weise von der NO_x -Konzentration abhängt, ist es besonders wichtig, die NO_x -Konzentrationen realitätsnah berechnen

zu können. Zur optimalen Modellsimulation der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Spurengase müssen alle bedeutenden Quellen und Senken, Transportprozesse und chemische Reaktionen berücksichtigt werden.

Im Unterschied zu GCMs, die im wesentlichen Gleichungen der allgemeinen Zirkulation wie Bewegungsgleichungen, Massen- und Energieerhaltungssätze lösen, um meteorologische Parameter wie Wind und Temperatur zu berechnen, dienen als Grundlage für CTM-Simulationen beobachtete meteorologische Felder zur Beschreibung der Dynamik. Durch diese Vorgaben verringert sich der notwendige Rechenaufwand, um den dreidimensionalen Transport von Spurengasen zu berechnen. Die Verwendung von bereits analysierten meteorologischen Feldern wie z.B. vom Europäischen Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) ist besonders für den Vergleich mit tatsächlichen Spurengasbeobachtungen geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die INCA-Messdaten mit Ergebnissen von zwei CTMs mit verschiedenen räumlichen Auflösungen verglichen. Es werden die Modellergebnisse des regionalen Modells von NILU (*Norwegian Institute for Air Research*) und zum anderen das globale Chemie-Transport-Modell MOZART-2 (*Model of Ozone and Related Chemical Tracers Version 2*) vorgestellt. Die Simulationen wurden von Frode Flatoy (NILU) bzw. von Louisa Emmons (*National Center for Atmospheric Research, NCAR*) durchgeführt. In Tabelle 2.2 sind die Hauptmerkmale dieser Modelle zusammengefasst.

Die beiden CTMs, MOZART-2 und NILU, besitzen ähnliche Chemiemodule, die eine detaillierte O_3 - NO_x -Kohlenwasserstoffchemie beinhalten, und dynamische Randbedingungen (Reanalysen des ECMWF), aber unterscheiden sich in der räumlichen und zeitlichen Auflösung. Das mesoskalige NILU-CTM stützt sich auf Ergebnisse eines CTMs, das die gesamten nordhemisphärischen Extratropen zwischen $30-90^\circ N$ abdeckt und eine horizontale Auflösung von 150 km besitzt. Der Modelloutput des 150 km Modells mit einem Zeitschritt von 450 s wurde als Randbedingung für das höher aufgelöste 50 km Modell für Europa verwendet [Flatøy und Hov, 2000]. Das genestete Modellgebiet umfasst den östlichen Teil des nordatlantischen Flugkorridors und große Teile Westeuropas. Die vertikale Auflösung beträgt 18 Modellschichten bis etwa 14 km Höhe. Meteorologische Anfangs- und Randbedingungen werden von ECMWF-Analysen geliefert. Oberflächenemissionen sind gegeben für NO_x , CO, SO sowie Kohlenwasserstoffe und beruhen auf Daten des Emissionskataster des Monitorprogrammes für Schadstoffe in Europa (emep), die jedes Jahr aktualisiert werden. Weitere Modelldetails sind bei Flatøy und Hov [1995, 1996, 1997] beschrieben.

Die für den Vergleich der INCA-Messungen verwendete MOZART-Version ist eine Weiterentwicklung des ursprünglichen Modells von Brasseur et al. [1998]. Eine ausführliche Beschreibung der aktuellen MOZART-2-Version findet sich bei Horowitz et al. [2003]. MOZART-2-Modellsimulationen liefern sowohl für die Nord- als auch Südhemisphäre Datensätze von O_3 und seinen Vorläufergasen mit einer Auflösung von 2° Länge \times 1.9° Breite. MOZART-2 arbeitet mit 60 ECMWF-Schichten, wovon sich 35 Schichten zwischen dem Boden und dem 100 hPa Druckniveau befinden. In MOZART-2 sind als Oberflächenemissionen Treibstoffverbrennung, industrielle Emissionen, Biomassenverbrennung, biogene Emissionen von Vegetation und Boden sowie

Tabelle 2.2: Vergleich der Chemietransportmodelle MOZART 2 und NILU CTM

	MOZART Version 2	NILU-CTM
Modellparameter		
Modellgebiet	global	regional (Europa)
Meteorologie	ECMWF	ECMWF
Horizontale Auflösung	2° Länge × 1.9° Breite	50 km
Vertikale Auflösung	34 Schichten bis 4 hPa	18 Schichten
Chemiemodul	63 Spezies	51 Spezies
Zeitschritt	variabel 24h bzw. 3h	150 s
Emissionen		
Verbrennung fossiler Brennstoffe	1° × 1°, EDGAR ^a Olivier et al. [1996]	50 km × 50 km, EMEP ^b Quellenkategorien unter: http://webdab.emep.int/
Biomassenverbrennung	Hao und Liu [1994]	
Biogene Emissionen	GEIA ^c Guenther et al. [1995]	
Bodenemissionen	Yienger und Levy II [1995]	
Ozean	Brasseur et al. [1998]	
Blitze	NO _x -Quelle (3 Tg N/a) Price et al. [1997]	
Modellbeschreibung	Brasseur et al. [1998]; Horowitz et al. [2003] http://acd.ucar.edu/models/MOZART/	Flatøy und Hov [1996]
Simulationen durchgeführt von	Louisa Emmons u. Xuexi Tie, NCAR, Atmospheric Chemistry division in Boulder	Frode Flatoy, NILU, Norwegian Institute for Air Research

^aEmission Database for Global Atmospheric Research^bcooperative programme for monitoring and evaluation of air pollutants in Europe^cglobal emissions inventory activity

Ozeanemissionen gegeben. Die anthropogenen Emissionen entsprechen allerdings Katastern der frühen 1990er Jahre [Horowitz et al., 2003]. Die horizontale Verteilung der verschiedenen Emissionen und das verwendete Schema zur nassen bzw. trockenen Deposition sind auf der MOZART-Internetseite zusammengestellt, <http://acd.ucar.edu/models/MOZART>.

Kapitel 3

INCA-Messkampagne

3.1 Zielsetzungen der INCA-Messkampagne

Gas- und partikelförmige Spurenstoffe beeinflussen den Strahlungshaushalt der Erde und spielen somit eine bedeutende Rolle in der Klimaforschung. Für die Beschreibung der Klimawirksamkeit von Spurengasen wird eine Unterteilung in direkt wirksame Treibhausgase wie Kohlendioxid, Methan und Distickstoffoxid und indirekt klimawirksame Spurengase wie Kohlenmonoxid und Stickstoffoxide vorgenommen. Auch bei den Aerosolen wird zwischen direkten und indirekten Effekten unterschieden. Aerosole beeinflussen das Klima *direkt* durch Absorption und Rückstreuung im solaren Spektralbereich, und *indirekt* bei der Bildung von Wolken. Beispielsweise verändern hohe Teilchenzahldichten durch die Erhöhung von Kondensationskeimen die Eigenschaften von Wolkentropfen und damit die Niederschlagsraten und Lebensdauer von Wolken [Houghton et al., 2001]. Insbesondere über die Wechselwirkungen zwischen Aerosolen und Zirrusbewölkung gab es in der Vergangenheit erst wenige Forschungsprojekte. Im Gegensatz zu den tieferliegenden Wolken, die die Erde durch den Albedoeffekt abkühlen, tragen Zirren zur Erwärmung der Atmosphäre bei. Dies ist hauptsächlich begründet durch die Höhe der Zirrusbewölkung, die niedrigere Temperatur im Vergleich zu der darunterliegenden Oberfläche und ihre relativ geringe optische Dicke [Liou, 1986; Meerkötter et al., 1999]. Zirren vermindern stärker die Abstrahlung der Erdoberfläche im terrestrischen Spektralbereich, als dass sie die einfallende solare Strahlung reflektieren d. h. ihr Treibhauseffekt überwiegt den Albedoeffekt [Stephens und Webster, 1981].

Eine wichtige Fragestellung ist, inwieweit partikelförmige Emissionen die mikrophysikalischen und optischen Eigenschaften und somit die Klimarelevanz von hohen Eiswolken (8-15 km) verändern können. Da die anthropogenen Bodenquellen und der Luftverkehr global sehr ungleich verteilt sind, bietet sich die Möglichkeit, Bildungsbedingungen und Eigenschaften von Zirrusbewölkung in einem Reinluftgebiet der Südhemisphäre mit einem stark belasteten Gebiet der Nordhemisphäre zu vergleichen. Diese Untersuchungen sollen Hinweise auf einen möglichen Zusammenhang zwischen Aerosolen und Zirreneigenschaften geben. Dies ist Ziel des international angelegten Forschungsprojektes INCA (*Interhemispheric Differences in Cirrus Properties due to Anthropogenic Emissions*) bei dem das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) einen

starken Beitrag leistete. Unter der Koordination von Johan Ström der Universität Stockholm arbeiteten Wissenschaftler und Ingenieure verschiedener Institutionen (siehe Abbildung 3.1). Die Untersuchungen wurden mit dem Forschungsflugzeug Falcon 20 des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) durchgeführt und durch bodengestützte Lidarmessungen des AWI (Alfred Wegener Institut Bremen) und Satellitenbeobachtungen ergänzt.

Im Rahmen des EU-Projektes INCA wurden erstmals In-situ-Messungen von Zirkoneigenschaften über einem relativ unbelasteten Gebiet an der Südspitze Chiles in Punta Arenas, 53 °S Breite und 68 °W Länge, durchgeführt. Zusätzlich fanden vergleichende Messungen auf der Nordhalbkugel auf etwa gleicher geographischer Breite statt. Als anthropogen belasteter Standort wurde Prestwick, Schottland, 55 °N Breite und 4 °W Länge, gewählt. Diese Region wird vom starken Luftverkehr des nordatlantischen Flugkorridors und kontinental belasteter Luft beeinflusst. Die Messungen fanden jeweils im lokalen Herbst statt, da Zirren aufgrund der hohen Luftfeuchtigkeit in der oberen Troposphäre während der Herbstmonate am häufigsten auftreten. Es wurden 10 bzw. 9 Messflüge in den mittleren Breiten der Nord- bzw. Südhemisphäre geflogen. Die Messkampagne über Punta Arenas dauerte vom 23. März bis zum 13. April 2000, während die Prestwickkampagne vom 27. September bis 12. Oktober 2000 stattfand.

Des Weiteren wurde während der Transferflüge von Oberpfaffenhofen nach Punta Arenas und zurück die Meridionalverteilung verschiedener ausgewählter Aerosol- und Spurengaskomponenten im Bereich von ca 60 °N bis 60 °S gemessen. Die maximale Reichweite der Falcon 20 beträgt 4000 km, wobei Flughöhen von maximal 13 km erreicht werden können. Entsprechend wurde der Transfer in mehrere Flüge aufgeteilt (siehe Abbildung 3.2): Der Hinflug dauerte mit insgesamt 7 Zwischenlandungen vom 13. bis 18. März 2000 und führte zunächst über Keflavik (Grönland) und die nordamerikanische Ostküste nach Panama und schließlich über die südamerikanische Westküste nach Punta Arenas. Der sechsteilige Rückflug nach Deutschland begann am 16. April 2000 in Punta Arenas, folgte ab Foz de Iguazu (Brasilien) der südamerikanischen Ostküste und überquerte von



Abbildung 3.1: INCA-Logo: Durch das fünfte Rahmenprojekt der EU geförderte Partner: Uni. Stockholm (S), LMD Paris (F), LaMP Lille (F), Uni. Helsinki (FL), NILU (N), DLR (DE) sowie assoziierte Projektpartner wie z.B. AWI Bremen (DE), NASA (USA) und KNMI (NL)

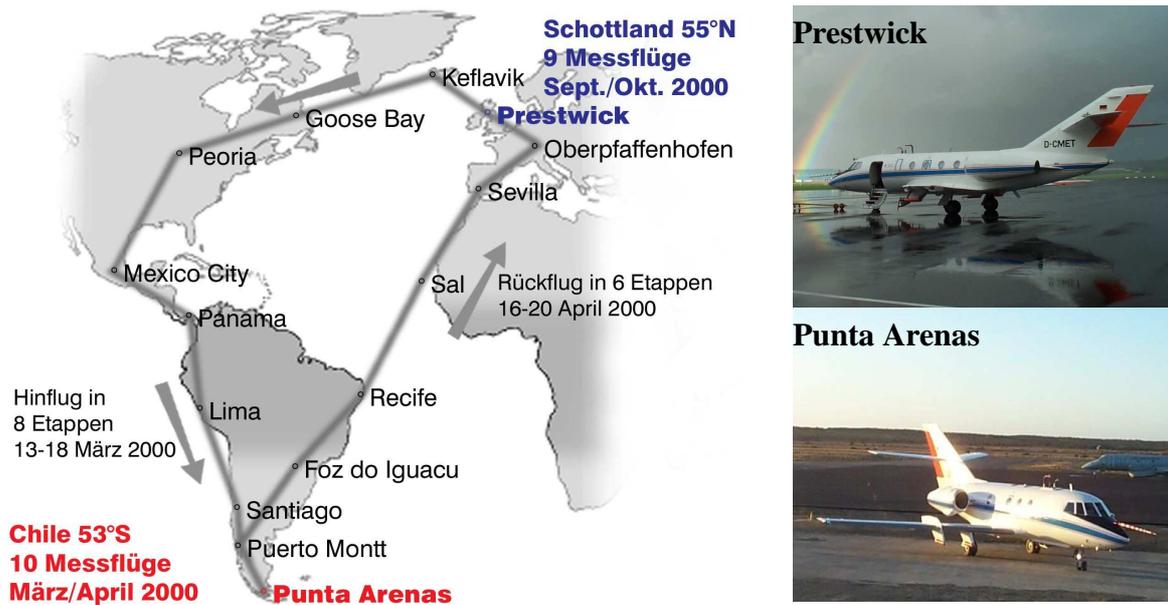


Abbildung 3.2: Falcon Flugroute und Haupteinsatzorte während der beiden INCA- Messkampagnen in März/April in Punta Arenas, Chile bzw. September/Oktober 2000 über Prestwick, Schottland.

Recife (Brasilien) nach Sal (Kap Verden) den Atlantik. Nachdem die Küste Westafrikas und Westeuropas überflogen wurde, erreichte die Falcon Oberpfaffenhofen am 20. April 2000. Die Messinstrumente wurden während des Hintransfers von Paul Stock und Radek Krejci und während des Rücktransfers von Janine Baehr betreut.

Entsprechend der Ziele der INCA-Kampagne wurde die Falcon hauptsächlich mit Messinstrumenten für die Bestimmung der mikrophysikalischen und optischen Eigenschaften der Wolkenpartikel bzw. Aerosole ausgestattet. Die Messungen der chemischen Parameter NO , NO_y , CO , O_3 , H_2O und der Photolyserate $J(\text{NO}_2)$ hatten zum Ziel, die Luftmassen in Hinsicht auf den Verschmutzungsgrad, die Herkunft und das chemische Alter zu charakterisieren. Beispielsweise diente der Stratosphärentracer O_3 zusammen mit dem troposphärischen Tracer CO zur Bestimmung der jeweiligen Tropopausenhöhe (siehe Kapitel 4.1). Mit Hilfe des chemischen Datensatzes können außerdem die unterschiedlichen NO_x -Hintergrundkonzentrationen und der damit resultierende Ozonaufbau oder -abbau bestimmt werden. Dies ist besonders bedeutend für entlegene Regionen wie Punta Arenas, wo die Stickoxidkonzentrationen so gering sein können, dass die Ozonerstörung die Ozonbildung überwiegt.

Die an Bord der Falcon während der INCA-Messkampagne eingesetzten Messinstrumente und die verantwortlichen Institutionen werden in der Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Verfasserin nahm an 20 der insgesamt 35 Messflüge als Verantwortliche der Spurengasmessungen an Bord der Falcon teil [Baehr et al., 2003]. Die Wasserdampfverteilung über Punta Arenas und Prestwick und Ergebnisse der Aerosolmessungen werden in den Arbeiten der jeweiligen Forschungsgruppen behandelt Gayet [2002]; Ovarlez et al. [2002]; Minikin et al. [2003]; Ström et al. [2000].

Um für die INCA-Messungen die aktuelle Wetterlage beschreiben zu können, wurden für jede Falconmission die Reanalysen des ECMWF (European Centre for Medium Range Weather Fo-

Tabelle 3.1: Verwendete Messinstrumente an Bord der Falcon.

Institution	Messinstrumente	Messgröße
<u><i>Aerosoleigenschaften ausserhalb der Wolke</i></u>		
DLR-IPA ^a	4 Kondensationskernzähler (CNC) Volatilität (2 CNCs: 125 °C und 255 °C) optisches Partikelspektrometer (PMS-PCASP)	Anzahl der Partikel mit Durchmessern D>3 nm, D>5 nm, D>6 nm ^b und D> 14 nm semi- bzw. nicht volatile Aerosole D>10 nm Partikelgrößenverteilung 0.1-1 μm
ITM ^b	DMPS	Partikelgrößenverteilung 0.02-0.15 μm
DLR-IPA	Absorptionsphotometer (PSAP) Filterprobenahme	Rußpartikelkonzentration >20 ng/m ³ chemische Hauptkomponenten
<u><i>Residuen von Eiskristallen der Wolken</i></u>		
ITM	1 Kondensationskernzähler (CNC) Volatilität (2 CNCs: 125 °C und 250°C) DMPS Optischer Partikelzähler Absorptionsphotometer (PSAP) Filterprobenahme	Partikelkonzentration D>6 nm Partikelkonzentration D>18 nm Partikelgrößenverteilung 0.02-0.15 μm Partikelgrößenverteilung 0.1-3 μm Rußpartikelkonzentration >20 ng/m ³ chemische Hauptkomponenten
<u><i>Wolkenmikrophysik</i></u>		
ITM	Lyman Alpha Hygrometer	Wassergehalt der Wolke, 0.002-1 g/kg
LaMP ^c	PMS 2D-C- Sonde	Wolkenelement-Größenverteilung 25-800 μm
DLR-IPA	optisches Partikelspektrometer (FSSP-300)	Partikelgrößenverteilung 0.3-20 μm
LaMP	Polarnephelometer	Phasenfunktion/Streukoeffizient, 1-500 μm
<u><i>Spurengasmessungen</i></u>		
LMD ^d	Frostpunkthygrometer	Wasserdampfgehalt 3-5000 μmol/mol
DLR-IPA	NO-Chemilumineszenzdetektor (CLD-790 SR) NO _y -Konverter und CLD-790 SR NO _y -Konverter und CLD-790 SR mit nach vorn gerichteten Partikeleinlass Ozonmessgerät (UV-Absorption) CO-Messgerät (VUV-Fluoreszenz) j(NO ₂)-Filterradiometer	0.003- 25 nmol/mol NO NO _y -Gasphase 0.005 - 25 nmol/mol NO _y Gesamt-NO _y (Partikel und Gasphase) 10-1500 nmol/mol O ₃ 5-500 nmol/mol CO NO ₂ -Photolyserate
<u><i>Flugparameter</i></u>		
DLR-FB ^e	Falconstandardsensoren	Position und atmosphärische Parameter wie Druck, Temperatur und Wind

^aDeutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Physik der Atmosphäre, Oberpfaffenhofen, Deutschland^bThe Institute of Applied Environmental Research, Stockholm, Schweden^cLaboratoire de Météorologie Physique, Clermont-Ferrant, Frankreich^dLaboratoire de Météorologie Dynamique du CNRS, Paris, Frankreich^eDeutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Flugbetrieb, Oberpfaffenhofen, Deutschland

recast) von Peter van Velthoven vom KNMI zur Verfügung gestellt. Die Analysen des ECMWF standen täglich viermal zur Verfügung (6-Stunden Modellanalysen für 0, 6, 12 und 18 Uhr). Der meteorologische Datensatz schließt Druck-, Temperatur- und Windfelder sowie die Berechnung des Wasserdampfgehalts, Wolkenbedeckung, Niederschlag und potentielle Vorticity ein. Diese Daten wurden nach Raum und Zeit bezüglich der Falconposition interpoliert. Außerdem wurden 5-Tages-Rückwärtstrajektorien entlang des Flugweges der Falcon (ca. alle 24 km) berechnet, indem die einzelnen Windkomponenten (u,v,w) der ECMWF-Analyse verwendet wurden.

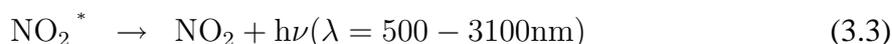
Um die Abweichungen zwischen Beobachtungen und Modelldaten gering zu halten, dienen meteorologische Beobachtungsdaten als Grundlage für die ECMWF-Analysen. Deshalb ist die Qualität der ECMWF-Analysen und damit auch der Rückwärtstrajektorien abhängig von der Messnetzdichte. Da im Gegensatz zur Nordhemisphäre auf der Südhalbkugel wesentlich weniger meteorologische Messstationen vorhanden sind, ist aufgrund der notwendigen Extrapolationen des Modells eine geringere Qualität der Analyseprodukte zu erwarten. Dies ist insbesondere für die Messkampagne in Punta Arenas zu beachten. Weitere Details zu den meteorologischen Analysen sind bei van Velthoven [1999] beschrieben.

3.2 Stickoxid-Mess-System

3.2.1 Chemilumineszenzmesstechnik

Im Rahmen der INCA-Messkampagne sollten NO-Konzentrationen von 0,003 bis 25 nmol/mol gemessen werden. Insbesondere bei Messungen in entlegenen Reinluftgebieten wie über Punta Arenas ist es erforderlich, dass das NO-Messgerät eine hohe Empfindlichkeit und niedrige Nachweisgrenze aufweist. Das am Institut für Physik der Atmosphäre entwickelte NO-Messgerät erfüllt diese Bedingungen und wird im folgenden ausführlich vorgestellt.

Das NO-Messprinzip beruht auf der Chemilumineszenz angeregter Stickstoffdioxidmoleküle, die bei der Reaktion zwischen dem zu messenden NO und O₃ gebildet werden (vgl. Reaktion 3.2). Allerdings reagiert nur ein geringer Prozentsatz der NO-Moleküle zu angeregten Stickstoffdioxidmolekülen (NO₂^{*}), die wieder in den Grundzustand übergehen können, indem Infrarotstrahlung der Wellenlängen zwischen 500 und 3100 nm emittiert wird (Reaktion 3.3). In Konkurrenz zur Photonenemission steht die thermische Desaktivierung über Stöße mit N₂, O₂ und H₂O (M). Diese Stoßabregung wird in Reaktion 3.4 dargestellt:



mit den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{3,1}$ und $k_{3,2}$ (siehe Anhang B).

Zur Berechnung des Anteils der NO_2^* -Moleküle, die Lichtquanten emittieren, kann das Verhältnis von $k_{(3.3)}/k_{(3.4)}$ herangezogen werden: $1.3 \cdot 10^{14}$ für das Trägergas $=[\text{N}_2, \text{O}_2]$ [Schurath et al., 1981]. Mit Hilfe der Geschwindigkeitskoeffizienten der vier beteiligten Reaktionen (3.1 bis 3.4) wurde 1970 das Chemilumineszenzverfahren von Fontjin et al. [1970] entwickelt und erfolgreich als neue NO-Messtechnik eingeführt. Bei der praktischen Anwendung finden die Reaktionen in einer Reaktionskammer unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen statt. Die Sensitivität des NO-Sensors kann mit Hilfe eines vorgeschalteten Rotfilters, Photomultipliers und durch Optimierung der Reaktionskammerparameter wie Druck, Geometrie und Massenflüsse erhöht werden [Steffenson und Stedman, 1974]. Bereits 1974 konnte Ridley u.a. durch den Einbau eines *Zeroing* Volumens die Nachweisgrenze unter 100 pmol/mol senken [Ridley und Howlett, 1974]. Das inzwischen zu den Standardverfahren zählende Messprinzip erreicht bei speziell für die Atmosphärenforschung umgerüsteten und angepassten kommerziellen Instrumenten Nachweisgrenzen von etwa 10 pmol/mol gegenüber 1 nmol/mol bei Analysatoren, die für bodengebundene Messungen verwendet wurden [Ridley et al., 1988]. Im Auftrag des IPA wurde von der Firma ECO Physics das kommerziell erhältliche Gerät CLD-760 TR zum Zweikammerdetektor CLD-790 SR weiterentwickelt, um die hohen Anforderungen bei flugzeuggetragenen Messungen in der freien Troposphäre erfüllen zu können. Dieser Messaufbau wurde bereits seit 1996 mehrfach eingesetzt [Feigl, 1998] und wurde für die INCA-Messkampagne mit einem geeigneten Einlaßsystem und einer Inflightkalibrationsanlage ausgerüstet. Für die NO_y -Gasphasenmessungen wurde ein nach hinten gerichteter Einlass verwendet, um erhöhte NO-Konzentrationen aufgrund von Aerosolen, die NO_y enthalten, auszuschließen

Der prinzipielle Aufbau des Chemilumineszenzdetektors 790 SR ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Das Gasflussschema zeigt schematisch das Einlasssystem, die Kalibrationseinheit und die Gasleitungen, die über die NO_y -Konverter oder über den Bypass zu den jeweiligen NO-Chemilumineszenzdetektoren (Kanal A und B) führen. Das für Reaktion 3.2 benötigte Ozon wird in den Ozongeneratoren mit Hilfe einer stillen elektrischen Entladung in einem O_2 -Strom produziert (200-250 mL/min) und dynamisch dem Probegasstrom (1.5-2 L/min) zugegeben. Die Abmessungen der Chemilumineszenzreaktionskammer und der Volumenfluss sind so gewählt, dass die Aufenthaltszeit der Messluft in der Kammer (τ_r) etwa der Zeit (τ_{NO}) entspricht, die zur fast vollständigen Reaktion aller NO-Moleküle mit O_3 benötigt wird. Die mittlere Lebensdauer von NO (τ_{NO}) in der Kammer wird durch die Reaktionskinetik wie folgt bestimmt.

$$\tau_{\text{NO}} = \frac{1}{(k_{(3.1)} + k_{(3.2)}) \cdot [\text{O}_3]} \quad (3.5)$$

Der Anteil der NO-Moleküle, die die Hauptkammer verlassen, ohne mit Ozon reagiert zu haben (Nicht Abreagierte NO-Moleküle), kann mit folgender Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$N_{\text{AN}} = e^{-\tau_r/\tau_{\text{NO}}} \quad (3.6)$$

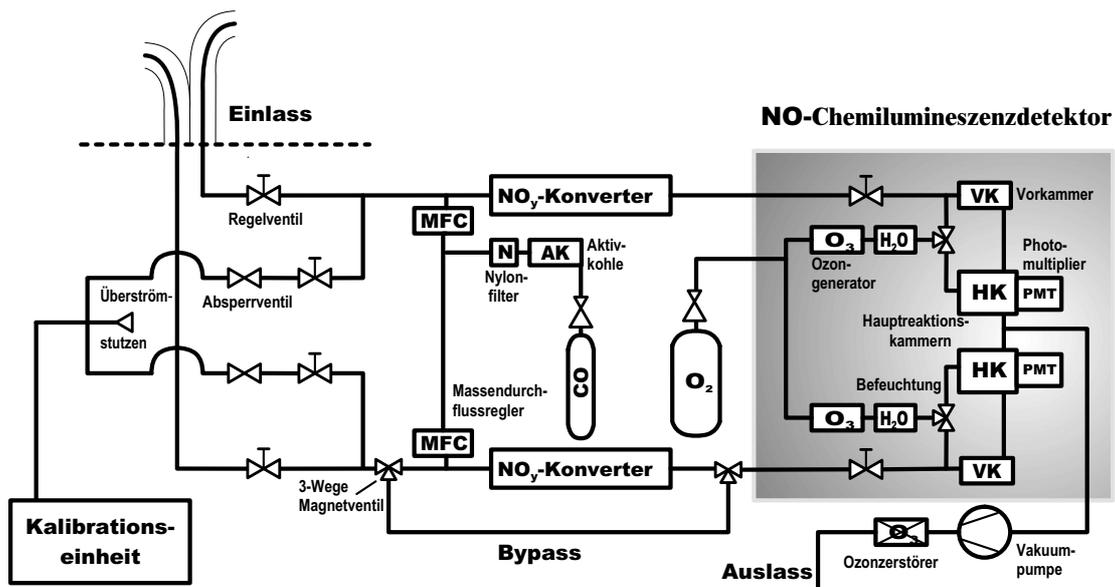


Abbildung 3.3: Gasflussschema des NO/NO_y-Messsystems (CLD-790 SR) an Bord der Falcon: Mit Hilfe einer Vakuumpumpe wird das Probe- bzw. Kalibrationsgas vom Einlass bzw. der Kalibrationseinheit durch die Gasleitungen zum Bypass oder NO_y-Konverter gefördert. Von dort aus gelangen die Gasströme zu den NO-Chemilumineszenzdetektoren (Kanal A und B).

Um eine hohe Chemilumineszenzintensität zu erhalten, muss man den starken Einfluss der Quenchreaktion ($k_{(3.3)} \ll k_{(3.4)}$) und damit die Anzahl der Stoßpartner in der Reaktionskammer möglichst gering halten. Dies kann durch die Einstellung niedriger Drücke erfolgen. Beim CLD-SR erzeugt eine Vakuumpumpe in den beiden Kammern einen Druck von 6 hPa bei einem Massenfluss von 3 L/min. Hält man Druck und Temperatur ($[M]$ = Teilchenzahldichte) sowie den Volumenfluss \dot{V} im Messsystem konstant, hängt die Chemilumineszenzintensität I_c allein von der NO-Konzentration ($[NO]$ in Moleküle/cm³) im Messgas ab:

$$I_c = \frac{k_{(3.2)}}{k_{(3.1)} + k_{(3.2)}} \frac{k_{(3.3)}}{k_{(3.3)} + k_{(3.4)}} [NO] \cdot \dot{V} (1 - e^{-\tau_r/\tau_{NO}}) \quad (3.7)$$

Als weiterer Faktor geht die Empfindlichkeit des Photomultipliers (α) ein. Um sehr geringe Konzentrationen messen zu können, arbeitet der Photomultiplier mit einer großen Kathodenoberfläche (Durchmesser: 4 cm) im Photonenzählmodus. Eine ebenfalls wichtige Kenngröße des Photomultipliers ist der Überlappungsbereich des messbaren spektralen Bereiches mit dem Strahlungsspektrum der Reaktion 3.3. Der CLD-790 SR detektiert mit Hilfe eines Rotfilters die kurzwellige Strahlung im Wellenlängenband von 500 bis 630 nm. Die obere Grenzwellenlänge ist so niedrig gewählt, um Interferenzen mit anderen Substanzen, die bei höheren Wellenlängen emittieren, zu vermeiden. Damit der Dunkelstrom, d. h. die Zählrate des Photomultipliers ohne Ozonzugabe möglichst gering bleibt, wird der Photomultiplier stark gekühlt (auf ca. -35 °C). Zusätzlich sind die Reflektionseigenschaften und die Geometrie (β) der Reaktionskammer zu berücksichtigen, die

so ausgelegt sind, dass möglichst alle Photonen auf die Photomultiplierkathode treffen. Ergänzt man die Gleichung 3.7 mit diesen Parametern und setzt für die Teilchenzahldichte von NO das Volumenmischungsverhältnis ($\mu_{NO} = \frac{[NO]}{[M]}$) ein, ergibt sich für Drücke ≥ 0.5 hPa das vom Photomultiplier registrierte NO-Signal S_{NO} :

$$S_{NO} = \alpha \cdot \beta \cdot I_c = \alpha \cdot \beta \cdot \dot{V} \cdot \mu_{NO} \frac{k_{(3.2)}}{k_{(3.1)} + k_{(3.2)}} \frac{k_{(3.3)}}{k_{(3.3)} + k_{(3.4)}} \cdot (1 - e^{-\tau_r/\tau_{NO}}) \quad (3.8)$$

Die Beziehung zwischen Fluoreszenzsignal und NO-Mischungsverhältnis kann in Gleichung 3.9 zusammengefasst werden:

$$S_{NO} = E \cdot \mu_{NO} \quad (3.9)$$

Die Empfindlichkeit E [(1/s)/(pmol/mol)] erhält man durch Kalibrierungen des Detektors. Dabei muss beachtet werden, dass im spektralen Empfindlichkeitsbereich des Photomultipliers chemilumineszente Wand- und Gasphasenreaktionen das Signal erhöhen können. Auch wenn NO-freie Trägerluft mit Ozon vermischt wird, registriert der Photomultiplier neben dem Dunkelstrom (z.B. $S_D \approx 200$ (1/s)) ein Chemilumineszenzsignal. Diese internen Interferenzen werden wahrscheinlich durch chemilumineszente Reaktionen des in Überschuss zugeführten Ozons mit der Wandoberfläche oder daran adsorbierten Stoffen verursacht [Drummond et al., 1985] und wird im folgenden als chemischer Untergrund (S_{cU}) bezeichnet. Eine konstante Befeuchtung des Ozonstroms deaktiviert die Wandoberflächen des Reaktors und kann nach Experimenten von Drummond et al. [1985] und Parrish et al. [1990] das chemische Untergrundsignal vermindern. Da bei Messflügen oft Luftmassen von unterschiedlichen Wasserdampfgehalt passiert werden, ist ein weiterer Vorteil der Befeuchtung, dass die feuchtebedingten Schwankungen des Untergrundleuchtens reduziert werden. Das Untergrundsignal setzt sich schließlich aus folgenden Komponenten zusammen:

$$S_U = S_D + S_{cU} \quad (3.10)$$

Bei Messungen in der freien Troposphäre können chemilumineszente Reaktionen z.B. von ungesättigten Kohlenwasserstoffen das NO-Signal künstlich erhöhen. Um diese Interferenzen zu bestimmen, wird das Messgas über eine Vorkammer (VK) geleitet, bevor es die Hauptreaktionskammer (HK) erreicht. Dabei wird ausgenutzt, dass die interferierenden Gase mit Ozon um etwa 2 Größenordnungen langsamer reagieren als NO. Der Ozonstrom wird mit Hilfe eines Magnetventils wahlweise direkt oder über die Vorkammer in die Hauptreaktionskammer geleitet (siehe Abbildung 3.3). Im Vorkammermodus reagieren die im Messgas enthaltenen NO-Moleküle mit dem Ozon in der Vorkammer fast vollständig (zu 98 %) ab, während die interferierenden Gase [Drummond et al., 1985] erst in der Hauptkammer Photonen emittieren. Wie groß der Anteil der in der Vorkammer nicht abreagierten NO-Moleküle (NAN) ist, hängt sowohl von der Aufenthaltszeit des Messgases in der Kammer als auch von der Ozonkonzentration ab (vgl. Gleichung 3.6 und 3.5). Drummond et al. [1985] wählten die Ozonkonzentration gezielt unter einem Schwellenwert, ab dem die Interferenzreaktionen quadratisch zunehmen. Somit wird zwar die Empfindlichkeit des

von Hauptkammermessmodus auf Vorkammermodus für etwa 1 Minute umgeschaltet wurde. Die Differenz der Zählraten bei Haupt- und Vorkammerzyklus (ΔNO) ist proportional zur im Messgas vorhandenen NO-Konzentration und berechnet sich unter Berücksichtigung des Gerätenullpunktes wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta NO = S_{HK} - S_{VK} &= (1 - p_{NAN}) \cdot S_{NO} + S_{Offs} \\ \text{mit } S_{HK} &= S_{NO} + S_U + S_{Int} + S_{Offs} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Eine gute Möglichkeit, den Gerätenullpunkt zu überprüfen, bietet sich bei Dunkelheit, wenn kein NO zu erwarten sind. Hierzu eignen sich die bei der Punta-Arenas-Messkampagne durchgeführten Nachtflüge. Während der Nachtmessungen am 6.4.2000 über Punta Arenas ergab sich ein Offset von 25 (1/s), der gut mit dem Wert von 17 (1/s), der mit der IFC bestimmt wurde, übereinstimmte. Beim Nachtflug vom 13.4.2000 unterschied sich der Offset von 31 (1/s) nicht signifikant von dem der Inflightkalibrierung. Diese niedrigen Offsetwerte (gegenüber üblichen Offsets von 100 (1/s)) zeigen, dass sowohl während der Kalibrierungen als auch in der nahezu NO-freien Atmosphäre der Chemilumineszenzdetektor fast keine interferierenden Substanzen registrierte, die den Offset künstlich höher setzen würden.

Insbesondere für Messungen von niedrigen NO-Konzentrationen ist die genaue Ermittlung des Untergrundsignals von großer Bedeutung. Bei Flugzeugmessungen sowie mehrstündigen Kalibrierungen wurde eine eindeutige Abhängigkeit des Untergrunds von der Betriebszeit festgestellt. Während der Transfermessflüge wurde eine Untergrundabnahme von 200 (1/s) pro Stunde zu Beginn des Fluges verzeichnet, so dass zum Ende des Fluges das Untergrundsignal zusammen mit dem Dunkelstrom ein Signal von 1000 (1/s) ergaben. Diese Drift des Untergrundsignals kann durch eine geringere Anzahl von Wandreaktionen mit der Zeit und aufgrund des Dunkelstromverlaufs erklärt werden. Besonders zu Messbeginn nimmt die Dunkelstromzählrate kontinuierlich ab, solange die Kühlung des Photomultipliers noch nicht die niedrigste Temperatur von -35 °C bis -40 °C (je nach Umgebungstemperatur) erreicht hat.

Neben der Temperatur ist die Dunkelzählrate des Photomultipliers auch von der Flughöhe abhängig, da die kosmische Strahlung mit der Höhe zunimmt. Ridley et al. [1994] und Feigl [1998] betrieben den Chemilumineszenzdetektor ohne Ozon und beobachteten während des Abstieges eine Abnahme der Dunkelzählrate. Während der INCA-Messkampagne wurde beim Aufstieg von Prestwick am 13.10.2000 über einen kurzen Zeitraum der Ozonisator ausgeschaltet. Hierbei wurden in einer Höhe von ca. 8500 m über dem Meeresspiegel etwa 700 (1/s) im A Kanal (ca. 500 (1/s) im B-Kanal) gemessen, während am Boden in Prestwick die Dunkelzählraten lediglich ca. 500 bzw. 200 (1/s) betragen. Bei den Landungen in Punta Arenas und Prestwick wurden Stufenprofile geflogen, um regelmässige Messungen im Vorkammermodus zu ermöglichen und somit sowohl NO- als auch Untergrundmessungen in Abhängigkeit von der Höhe vornehmen zu können.

3.2.2 NO_y-Konverter

Um die Gesamtheit der reaktiven Stickstoffverbindungen NO_y quantifizieren zu können, werden alle oxidierten Stickstoffverbindungen (Oxidationsstufe > II) in NO überführt, das anschließend durch NO/O₃-Chemilumineszenz nachgewiesen werden kann. Als reduzierende Medien werden meist geheizte Metallkatalysatoren unter Zugabe eines Reduktionsmittels verwendet. Nach Untersuchungen von Fahey et al. [1985] haben sich Goldkonverter für in situ Messung von atmosphärischen NO_y-Komponenten bewährt. Für die INCA-Messkampagne wurden als Konverter $\frac{1}{4}$ Zoll-Rohre aus 99,9 % -igen Gold (Firma Heraeus) eingesetzt, durch die der Probengasstrom bei einer Temperatur von ≈ 300 °C gesaugt wird. Um die Konversion an der Goldoberfläche zu verbessern, wird dem Gasstrom CO (Fluss 3 ml/min) als Reduktionsmittel zugegeben, das zuvor durch einen Aktivkohle- sowie Nylonfilter gereinigt wird (siehe Abbildung 3.3). Abbildung 3.5 stellt einen Goldkonverter und die darin ablaufenden Reaktionen am Beispiel der NO₂-Reduktion dar:



Zur Optimierung der Konvertereffizienz ist ein vollständiger diffusiver Transport des NO_y zur Goldoberfläche während der Verweilzeit des Gases im Konverter notwendig. Die Konverterlängen von je 60 cm reichen bei einem Probefluss von 1.5 L theoretisch aus, um die NO_y-Verbindungen vollständig umzusetzen. Die Konversionseffizienz wird durch die Einstellung hoher Drücke und geringe Massenflüsse optimiert. Die Massenflüsse können jedoch nicht beliebig niedrig eingestellt werden, da ansonsten die Empfindlichkeit des Chemilumineszenzdetektors stark abnimmt.

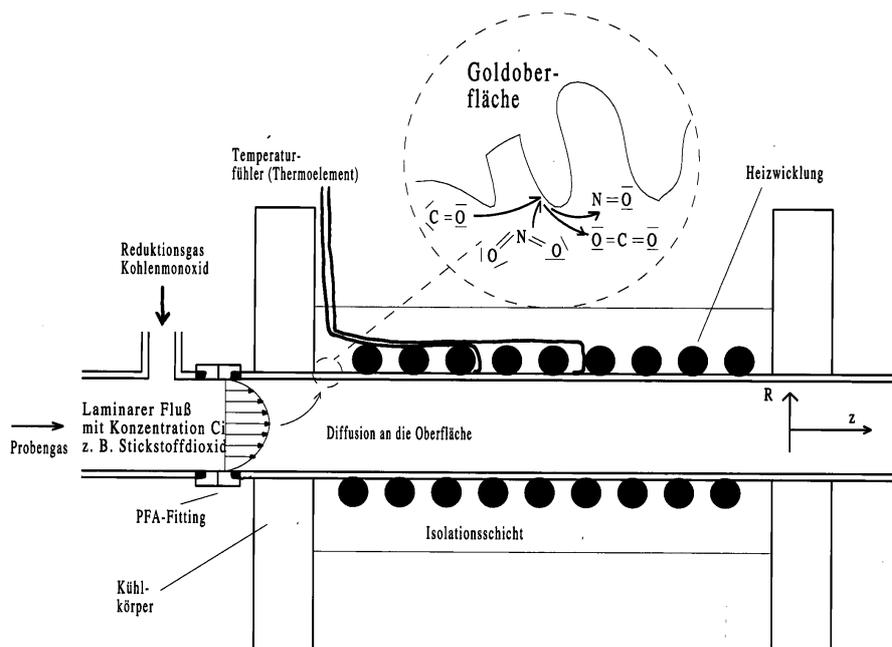


Abbildung 3.5: Schemazeichnung eines NO_y-Konverters aus [Feigl, 1998].

Beim SR 790 wird der Massenfluss (\dot{M}) durch eine kritische Düse ($D = 3 \text{ mm}$) vor der Reaktionskammer geregelt und kann mit Hilfe des geeigneten Vordruckes p_0 reguliert werden:

$$\dot{M} = A \cdot p_0 \cdot \left(\frac{2}{\kappa + 1}\right)^{\frac{1}{\kappa - 1}} \left(\frac{2\kappa}{\kappa + 1} \frac{M_{molar}}{R \cdot T_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

mit den Größen:

$$A = \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \pi$$

$$\kappa (\text{Luft}) = 1.4$$

$$M_{molar} = 29 \text{ g/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Bei einem eingestellten Vordruck von 26 hPa ergibt sich nach Gleichung 3.14 ein Volumenstrom von 2 L/min je Hauptreaktionskammer, wobei die Empfindlichkeiten des CLD's beim A Kanal 22 (1/s)/(pmol/mol) und beim B-Kanal 19 (1/s)/(pmol/mol) betragen. Um in dem NO_y -Konverter eine optimale Konversionseffizienz (nahe 100%) zu gewährleisten, wurde in der an den Konverter angeschlossenen Reaktionskammer ein geringerer Volumenfluß von 1.7 L/min (entspricht im Konverter 1.4 L/min) eingestellt, bei dem eine relativ niedrige Empfindlichkeit von 16 (1/s)/(pmol/mol) vorlag. In Punta Arenas wurde ein höherer Konverterfluß von 1.8 L/min eingestellt, um die Empfindlichkeit auf etwa 20 (1/s)/(pmol/mol) zu erhöhen. Unter diesen Bedingungen liegen die Konversionseffizienzen zwischen 97 % und 99 % und die Empfindlichkeit des NO-Detektors ist nur geringfügig reduziert.

3.2.3 Kalibrierungen

3.2.3.1 Empfindlichkeit und Fehlerberechnung

Die Empfindlichkeit des NO-Messsystems kann mit Hilfe einer Mehrpunktkalibration ermittelt werden. Hierbei werden mit der Kalibrationseinheit Ansyco verschiedene NO-Volumenströme von 10 bis 100 ml/L dem Nullluftstrom von 8 L/min zugemischt. Bei einer Gasflaschenkonzentration von beispielsweise 3110 nmol/mol NO und einem eingestellten NO-Fluss von 15 mL ergibt sich nach Gleichung 3.15 bei einem Nullluftstrom (Zero Air: ZA) von 8L/min das NO- Volumenmischungsverhältnis von 5.82 nmol/mol:

$$\mu_{NO} = \frac{\dot{M}_{NO}}{\dot{M}_{NO} + \dot{M}_{ZA}} \cdot \mu_{NO_{Gasflasche}} \quad (3.15)$$

Die Unsicherheit des NO-Volumenmischungsverhältnisses von 2 % hängt sowohl von der Genauigkeit der Massendurchflussregler als auch von der Unsicherheit der Angaben der Mischungs-

verhältnisse in der Prüfgasflasche ab. Mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß kann der mittlere Gesamtfehler für die NO-Konzentration ermittelt werden:

$$d\mu_{NO} = \sqrt{\left(\frac{\dot{M}_{ZA} \cdot \mu_{NO_{Fla}}}{(\dot{M}_{NO} + \dot{M}_{ZA})^2} d\dot{M}_{NO}\right)^2 + \left(\frac{\dot{M}_{NO} \cdot \mu_{NO_{Fla}}}{(\dot{M}_{NO} + \dot{M}_{ZA})^2} d\dot{M}_{ZA}\right)^2 + \left(\frac{\dot{M}_{NO}}{\dot{M}_{NO} + \dot{M}_{ZA}} d\mu_{NO_{Fla}}\right)^2} \quad (3.16)$$

Die Messfehler der Massendurchflussregler wurden durch Nachkalibration unter Verwendung von Durchflussmesser (engl. *Film flow meter*) bestimmt. Diese Nachkalibration wurde für den Regler der NO-Massenflüsse zwischen 0-20 mL/min mit einem *Film Flow Meter SF 101* durchgeführt. Der Regelbereich von 1-100 mL/min wurde mit Hilfe des *Film Flow Meter Gilian (Gilibrator)* überprüft. Dabei wurden Abweichungen gemessen, die zwischen 0.1 und maximal 1.3 % bei den höheren Flüssen lagen. Für den MFC 1-100 mL ergab sich eine mittlere Abweichung von 0.98 %. Für die Unsicherheit des Nullluftstromes und des MFC 1-20 mL gab die Firma Bronkhorst einen Fehler von 0.5 % vom eingestellten Wert plus 0.1 % des Messbereichendwertes an. Für die verwendeten NO-Prüfgasflaschen zertifizierte Messer Griesheim eine Fehlertoleranz von 1 %. Eine Nachanalyse am 9.11.2000 zeigte eine geringere Abweichung von lediglich 0,3 % vom Sollwert. Unter Berücksichtigung der einzelnen Fehler ergibt sich bei einem Nullluftstrom von 8 L/min, einem NO-Fluss von 15 mL (Maximalwert bei Kalibrationen) und einer Flaschenkonzentration von 3110 nmol/mol nach Gleichung 3.16 ein Gesamtfehler für das Volumenmischungsverhältnis des NO-Kalibriergases von maximal 2 %.

Um Angaben zur Präzision der Messdaten machen zu können, müssen die zufälligen Fehler der Messungen bestimmt werden. Diese können durch den Streubereich (Standardabweichung) ausgedrückt werden, innerhalb dessen das Messergebnis erwartet werden kann. Die in der Hauptkammer emittierten Photonen werden nach der Verstärkung im Photomultiplier mit einer gewissen Unsicherheit gezählt. Die Wahrscheinlichkeit, dass während der Meßzeit t genau N Zählereignisse auftreten, wird durch die Poissonverteilung beschrieben. Die Standardabweichung der Zählrate kann somit mit folgender Wurzelfunktion berechnet werden:

$$\sigma = dN = \sqrt{\frac{N}{t}} \quad (3.17)$$

Für die Fehlerberechnung der NO-Zählrate, die sich aus der Differenz zwischen Gesamtzählrate und Untergrundzählrate ergibt, gilt:

$$dN_{NO} = \sqrt{(dN_{HK})^2 + (dN_{VK})^2} \quad (3.18)$$

mit

dN_{NO} = Gesamtfehler des NO-Signals

dN_{HK} = statistischer Fehler der Zählrate im Hauptkammermodus

dN_{VK} = statistischer Fehler der Zählrate im Vorkammermodus

Wenn die zu messenden NO-Volumenmischungsverhältnisse so niedrig sind, dass die Zählraten in die Größenordnung des Untergrundrauschens kommen, kann die NO-Zählrate nur noch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit vom Untergrund unterschieden werden. Folgender Ausdruck beschreibt, welche minimale Konzentration in pmol/mol mit einer 95 %-igen Sicherheit (2σ) mit dem Chemilumineszenzdetektor nachgewiesen werden kann:

$$NWG = \frac{2}{E} \cdot dN_{NO} \quad (3.19)$$

Die Nachweisgrenze (NWG) hängt von der Empfindlichkeit E , dem Rauschen und der Fluktuation des Untergrundes ab und beträgt für den A-Kanal bei einer Empfindlichkeit von $22.6 (1/s)/(pmol/mol)$ und einer 2 sekündigen Integrationszeit $3.4 pmol/mol$. Erhöht man die Integrationszeit auf 10 s verringert sich die Nachweisgrenze auf etwa die Hälfte ($1.5 pmol/mol$). Das Untergrundsignal wurde linear zwischen zwei aufeinander folgenden Vorkammermessungen interpoliert. Der Fehler des interpolierten Wertes ist nicht genau bekannt, und es wird angenommen, dass er den gleichen Wert wie eine einzelne Vorkammermessung hat.

3.2.3.2 Bestimmung der Konversionseffizienz

Während des Messkampagnenbetriebs wurde die Konversionseffizienz des NO_y -Konverters regelmäßig überprüft, indem repräsentativ für alle NO_y -Verbindungen die Konversionsrate für NO_2 bestimmt wird. Die NO_2 -Kalibriergasgemische werden mit Hilfe der Gasphasentitration hergestellt. Hierzu diene eine von der Firma Ansyco hergestellte Kalibrationseinheit, die ausgestattet mit einer konstanten Ozonquelle (UV-Lampe) und einem Mischvolumen (Glaswendel V: 80 mL) die vollständige Reaktion von Ozon mit NO (Prüfgasflasche) zu NO_2 ermöglicht (vgl. Gleichung 3.1). Diese Methode zur Herstellung von NO_2 wird in den Qualitätsstandards der EPA (US. Environmental Protection Agency) für die Kalibration von NO_2 -Konvertern empfohlen [Ellis, 1976].

Während für die Ermittlung der Empfindlichkeit des Chemilumineszenzdetektors die gewählten NO-Kalibrationspunkte von 1, 2, 4 und 6 nmol/mol exakt bekannt sein müssen, reicht es für die Bestimmung der Konversionseffizienz aus, konstante Massenflüsse einzustellen und die Verhältnisse der Zählraten mit bzw. ohne Titration zu kennen. Der NO-Volumenstrom wurde bei der Gasphasentitration so eingestellt, dass nach Zugabe von Ozon nicht alles NO im Mischvolumen zu NO_2 umgesetzt wird. Das nicht umgesetzte NO (NO_{Rest}) kann im sogenannten Bypassmodus, währenddessen der Probegasstrom am Reduktionskonverter vorbeigeleitet wird, bestimmt werden. Das Verhältnis des NO-Signals bei der Gasphasentitration im Konvertermodus ($NO_{Titration_{Konv}}$) zu dem NO-Signal ohne Titration (NO_{Konv}) ergibt schließlich die Konversionseffizienz nach folgender Formel:

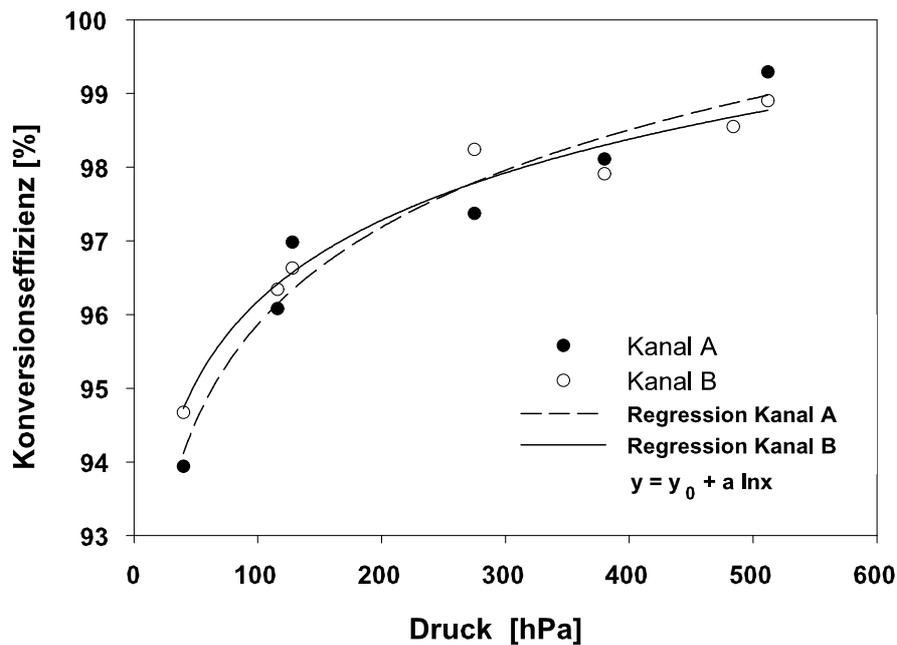


Abbildung 3.6: Konversionseffizienz in Abhängigkeit vom Druck im NO_y -Konverter (Kanal A bzw. B) und Darstellung der logarithmischen Regression.

$$e = \frac{\text{NO}_{\text{Titration}_{\text{Konv}}} - S_{\text{VK}} - S_{\text{Offs}_{\text{Konv}}} - \text{NO}_{\text{Rest}}}{\text{NO}_{\text{Konv}} - S_{\text{VK}} - S_{\text{Offs}_{\text{Konv}}} - \text{NO}_{\text{Rest}}} \quad (3.20)$$

$$\text{mit } \text{NO}_{\text{Rest}} = \text{NO}_{\text{Titration}_{\text{Bypass}}} - S_{\text{VK}} - S_{\text{Offs}_{\text{Bypass}}}$$

Bei den Vorkammerwerten S_{VK} und Offsets S_{Offs} ist zu berücksichtigen, ob im Konverter- oder Bypassmodus gemessen wurde. Im Konvertermodus sind höhere Offsets als im Bypassmodus $S_{\text{Offs}_{\text{Konv}}} > S_{\text{Offs}_{\text{Bypass}}}$ aufgrund der Desorption reaktiver Stickstoffverbindungen von der Konverteroberfläche zu erwarten. NO_y -Verunreinigungen durch das CO-Reduktionsmittel können vernachlässigt werden, da dieses vor der Zugabe durch eine Aktivkohlepatrone und anschließendem Nylonfilter gereinigt wird.

Aufgrund der Abhängigkeit der Konvertereffizienz von der Temperatur und dem Volumenstrom, müssen diese Parameter während der Messzeit konstant gehalten werden. Ein weiterer wichtiger Faktor, der den Wirkungsgrad der Konversion beeinflusst, ist der Druck im Konverter. Abbildung 3.6 zeigt die NO_2 -Konversionseffizienz als Funktion vom Druck bei 300°C (Messungen vom 28.9.2000). Während bei höheren Drücken (>250 hPa) die Konversionseffizienzen zwischen 97 % und 100 % liegen, führen niedrige Drücke im Konverter zu stark reduzierten Konversionseffizienzen. Diese Abhängigkeit wurde regelmäßig ermittelt und ermöglichte die Ermittlung der Konversionseffizienzen für alle Druckbereiche. Zur Optimierung der Konversionseffizienzen wurde während der Messeinsätze darauf geachtet, dass der Konverterdruck nicht unter 120 hPa absinkt. Die obere Grenze des Konverterdruckes liegt bei 500 hPa, da das für Messungen in der oberen Tro-

posphäre konzipierte CLD-SR-Gerät bei höheren Drücken (niedrigeren Flughöhen) automatisch abschaltet.

Eine stark verminderte Konversionseffizienz zeigt eine Kontamination der Goldoberfläche an und kann i.d.R. durch folgendes Reinigungsverfahren behoben werden. Als erster Schritt wird der Konverter mit einem Reinigungsmittel der Firma Alconox (Fisher Scientific Company) zusammen mit bidestilliertem Wasser und geeigneter Bürste mechanisch gereinigt. Nach mehrmaligem Spülen mit bidestilliertem Wasser, wird das Goldrohr mit einer 5 % -igen Tickopur R30- Lösung (Firma Merck) in bidestilliertem Wasser mehrere Stunden im Ultraschallbad gereinigt, um vor allem organische Verunreinigungen sowie Stickoxidverbindungen zu lösen. Die Trocknung des Rohres erfolgt mit synthetischer Luft. Nach dem Wiedereinbau des Goldrohres in die Heizvorrichtung werden unter Aufgabe von Nullluft mehrere Heizzyklen im Bereich von 300 und 400 °C durchgeführt. Letztere Maßnahme reicht bei leichten Kontaminationen zur Verbesserung der Konversionseffizienz aus.

3.2.3.3 Kalibrierungen im Flug

Neben den regelmäßigen Kalibrierungen, die am Boden jeweils vor dem Flug bzw. nach den Messflügen stattfanden, bestand auch die Möglichkeit wichtige Parameter des CLD-790 SR während des Fluges zu überprüfen. Diese Möglichkeit wurde insbesondere während der Transferflüge genutzt, als keine ausführlichen Bodenkalkulierungen durchgeführt werden konnten. Kalibrierungen an Bord der Falcon (engl. *Inflight calibration- IFC*) wurden bereits von Feigl [1998] durchgeführt. Diese IFC diente nicht nur zur vereinfachten Überprüfung der Empfindlichkeit des NO-detektors (Ein-Punkt-Kalibrierung), sondern auch zur Gasphasentitration.

Zur Kalibration während des Messfluges, wurde jeweils der Messgaseinlass verschlossen und die Ventile zur IFC-Einheit, die ein Rack weiter hinten eingebaut wurde, geöffnet. Zur Herstellung der NO- Gasmische wurde NO aus Kleinstahlflaschen (2 L) mit synthetischer Luft (Messer Griesheim, Reinheit 4.8) verdünnt. Mit Hilfe einer UV-Lampe wurde O₃ in synthetischer Luft erzeugt, das anschließend mit NO in einem Mischvolumen zur Reaktion gebracht wurde. Während des Fluges konnte aus Zeitgründen i.d.R. nur eine verkürzte Bestimmung der Konversionseffizienz durchgeführt werden, die sich auf das NO-Signal bei Gasphasentitration beschränkte.

3.3 Ozonmessinstrument

Als Ozonmessinstrument wurde das speziell für Flugzeugmessungen angepasste Gerät TE49 der Firma Thermo Environmental Instruments Inc. (USA) verwendet. Das Messprinzip basiert auf UV-Absorptionstechnik, welche die UV-Absorption des Ozons bei einer Wellenlänge von 254 nm ausnutzt. Eine Quecksilberdampfampe mit einer Emissionslinie von 253,7 nm dient als UV-Lichtquelle. Im 5 s Takt wird das Probengas abwechselnd direkt zu der Absorptionszelle oder auf einem zweiten Gasweg über einen katalytischen Deozonisor (engl. *Ozonscrubber*) zu einer Referenzküvette geleitet (vgl. Abbildung 3.7). Der Unterschied der Photodetektorsignale von Probenluft (Transmission (I)) und Referenz (Transmission (I₀)) ist direkt proportional zur Ozonkon-

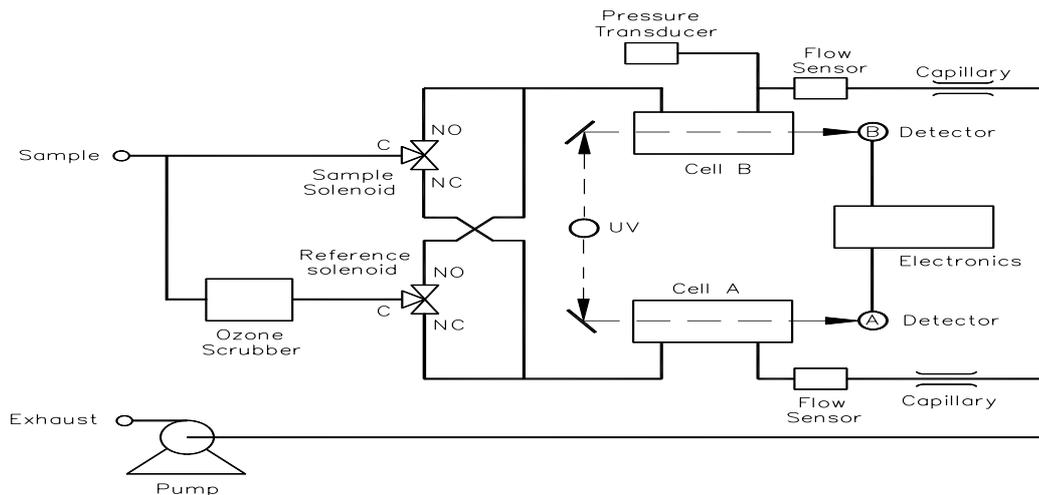


Abbildung 3.7: Gasflussschema des Ozonmessgerätes Te49 *Thermo Environmental Instruments* (<http://www.thermoei.com/>).

zentration. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz und unter Berücksichtigung der Druck- und Temperaturkorrektur nach dem idealen Gasgesetz kann die Ozonkonzentration wie folgt berechnet werden:

$$\mu_{Ozon} = \frac{1}{\alpha \cdot l} \ln \frac{I_0 T p_0}{I T_0 p} \cdot 10^9 \quad (3.21)$$

mit

μ_{Ozon} = Ozonkonzentration in nmol/mol

α = Absorptionskoeffizient von Ozon bei 253.7 nm = 308 1/atm/cm

l = optische Weglänge der Meßküvette

I_0, I = Lichtintensität der Referenz bzw. Messküvette

p, T = aktuell gemessener Druck bzw. Temperatur

p_0, T_0 = Standarddruck bzw. -temperatur (1013 hPa, 273 K)

10^9 =Faktor zu Umrechnung in nmol/mol

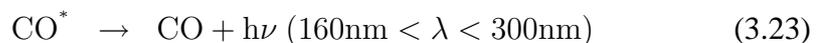
Da für beide Messküvetten dieselbe Lichtquelle benutzt wird, haben kurzfristige Lichtschwankungen der Lampe sowie eine Langzeitdrift keinen Einfluss auf das Messergebnis. Das Untergrundrauschen des Detektors liegt bei max 0.5 nmol/mol und die Nachweisgrenze sowie Präzision betragen jeweils 1 nmol/mol.

Obwohl bei diesem Messprinzip keine starke Drift des Nullpunktes (< 2 (nmol/mol)/Woche) oder der Empfindlichkeit zu erwarten ist, wurden regelmäßige Kalibrierungen des Te49-Messgerätes durchgeführt. Zur Kalibrierung wurde ein Prüfgasgenerator der Firma Ansyco (O341M) zusammen mit einem Nullluftherzeuger verwendet. Mit dieser Vorrichtung kann man im Bereich von 50-800 nmol/mol ausgewählte Ozonkonzentrationen einstellen und somit eine Mehrpunktkalibration durchführen. Die Kalibrierungen ergaben z.B. während der ersten Messkampagne eine mittlere

Empfindlichkeit von 55 V/(nmol/mol) mit einer Standardabweichung von lediglich 0.4 V, die ebenfalls für die Nullpunktdrift galt.

3.4 Kohlenmonoxidmessinstrument

Die kontinuierlichen CO-Messungen wurden mit Hilfe des kommerziell erwerblichen Messgeräts der Firma Aero-Laser (Typ AL 5001) durchgeführt. Das angewandte Messverfahren beruht auf der Resonanz-Fluoreszenz von CO im Vakuum-Ultraviolett-Bereich (VURF) [Gerbig et al., 1996]. Die Anregung des CO-Moleküles erfolgt durch eine Gasentladungslampe (0.25 % CO₂ in Argon), welche bei der Dissoziation von CO₂ zu CO und O Licht im Wellenlängenbereich 145 nm-175 nm emittiert (Gleichung 3.22). Mit Hilfe eines optischen Filters wird die Wellenlänge der Anregungslampe so gewählt ($\lambda \approx 150$ nm [Gerbig et al., 1999]), dass keine Überlappung mit dem Wellenlängenbereich der Resonanzfluoreszenz (160 nm-300 nm) auftritt. Die angeregten CO*-Moleküle können neben der Resonanzfluoreszenz (Gleichung 3.23) auch durch Stöße mit anderen Molekülen (=M) wie N₂ desaktiviert werden (Gleichung 3.24).



Die resultierende Fluoreszenz, die direkt proportional zur CO- Konzentration in der Fluoreszenzkammer ist, wird von einem Photomultiplier detektiert. Interferenzen sind bekannt mit Wasserdampf, das im UV-Bereich eine starke Absorptionsbande bei $\lambda < 185$ mit einem Maximum bei ca. 165 nm [Yoshino et al., 1996] aufweist und somit eine Abschwächung des CO-Signal erwarten läßt. Im Rahmen von Laborexperimenten mit dem CO-Gerät AL 5001 wurde Wasserdampf in die Prüfgasleitung zugegeben und ein Fehler von maximal 0.3 % gefunden (max. 70 % relative Feuchte bei 0 ° bis -50 °; [Staudacher, 2000]). Diese relativ geringe Unsicherheit bezüglich der Wasserdampfinterferenz erklärt sich dadurch, dass der Proben- bzw. Prüfgasstrom durch einen Perma Pure Trocker geleitet wird (vgl. Abbildung 3.8).

Die Gase für die Entladungslampe (Ar / 0.025 % CO₂) und für die Kalibrierung (CO-Gasstandard von ca 1000 nmol/mol) sind in Kleinstahlflaschen enthalten und am CO-Messrack installiert. Zur Ermittlung des Untergrundrauschens kann das Prüfgas über eine katalytische Nullfalle (Hopkalit), die CO zu CO₂ oxidiert, geführt werden. (siehe. Abbildung 3.8). Das Untergrundrauschen des Detektors liegt bei 38.9 (1/s), bei einer Empfindlichkeit von 19.9 (1/s)/(nmol/mol). Für eine Integrationszeit von 1 s ergibt sich hieraus eine Nachweisgrenze von 5.9 nmol/mol. Der Gesamtfehler des Messgerätes beläuft sich schließlich auf 5.4 %, bei einer Kohlenmonoxidkonzentration von 1040 nmol/mol [Staudacher, 2000].

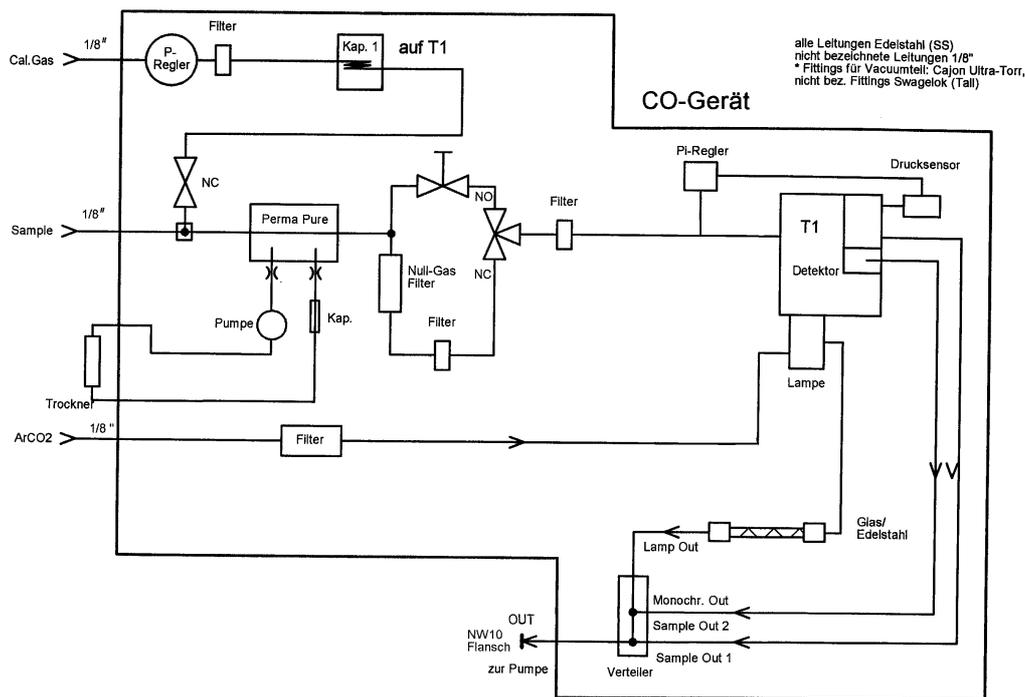


Abbildung 3.8: Gaslaufplan des CO-Messgerätes Al 5001 [Haaks, 1999]

3.5 $J(\text{NO}_2)$ -Messung und NO_2 -Berechnung

Um NO_x -Konzentrationen angeben zu können, muss NO_2 anhand des photostationären Gleichgewichts und den Messgrößen NO , O_3 und der NO_2 -Photolysefrequenz ($J(\text{NO}_2)$) berechnet werden. Die NO_2 -Photolysefrequenz, die die Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sekunde von NO_2 -Molekülen unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung angibt, wurde mit zwei Filterradiometer der Firma *Meteorologie Consult GmbH (METCON)* gemessen. Der Strahlungssensor, der gegenüber aktinischer UV-Strahlung im Spektralbereich von ca. 310-420 nm empfindlich ist, wurde ursprünglich in Jülich entwickelt [Junkermann et al., 1989] und von Volz-Thomas et al. [1996] für die speziellen Anforderungen bei Flugzeugmessungen angepasst. Durch Kombination zweier Photometer, die an der Flugzeugober- und -unterseite angebracht werden, kann die aktinische Strahlung beider Hemisphären (von oben und von unten) erfasst werden. Messungen des gesamten aktinischen Flusses umfasst neben der direkten solaren Strahlung auch diffuses Licht, das durch Streuung oder Reflexion an Wolken, Aerosolen, Molekülen sowie der Erdoberfläche entsteht.

Die Definition des photostationären Gleichgewichts wurde bereits in Kapitel 2.1.2 (Gleichung 2.4) angegeben. Darüberhinaus kann die Photolyserate $J(\text{NO}_2)$ durch folgende Gleichung beschrieben werden [Schultz et al., 1995]:

$$J(\text{NO}_2) = \int I_A(\lambda) \cdot \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda, T, p) \cdot \phi_{\text{NO}_2}(\lambda, T, p) \cdot d\lambda \quad (3.25)$$

mit

I_A = Intensität des solaren aktinischen Strahlungsflusses in $(1/\text{cm}^2)/\text{s}$ (abhängig z.B. von Sonnenstand und Jahreszeit)

σ_{NO_2} = Absorptionsquerschnitt des absorbierenden Moleküles in cm^2 (abhängig von Wellenlänge, Temperatur und Druck)

$\phi_{\text{NO}_2}(\lambda, T, p)$ Quantenausbeute der Dissoziation (Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein absorbiertes Photon zur Photolyse führt)

Das von der Photodiode gelieferte Spannungssignal U ist proportional zu $J(\text{NO}_2)$. Obwohl der Proportionalitätsfaktor durch Vergleich mit einem chemischen Aktinometer experimentell bestimmt werden kann, gilt der Kalibrationsfaktor f_{cal} nicht für Messungen, die unter Bedingungen stattfanden, die sich signifikant von denen der Kalibration unterscheiden. Verschiedene individuelle Korrekturfaktoren müssen berücksichtigt werden, die die Abweichungen aufgrund der Temperatur (Umgebungs- und Detektortemperatur) und der mangelnden Übereinstimmung der spektralen Empfindlichkeit des Filters mit dem Photolysespektrum berücksichtigen [Hauser, 2002]:

$$J(\text{NO}_2) = U_P \cdot f_{cal} \cdot f_s \cdot f_{TU} \cdot f_{TD} \quad (3.26)$$

mit

$U_P(V)$ = Spannungssignal der Photodiode in Volt

f_{cal} = für 298 K gültiger Kalibrierfaktor

f_s = spektraler Korrekturfaktor (abhängig von der Bewölkungssituation)

f_{TU} = Korrekturfaktor für die Umgebungstemperatur

f_{TD} = Korrekturfaktor für die Detektortemperatur

Der absolute Messfehler für den spektralen Korrekturfaktor wurde von Volz-Thomas et al. [1996] für den Fall eines wolkenlosen Himmels geringer als 0.5 % eingeschätzt. Zusätzlich muss die Sensitivität von $J(\text{NO}_2)$ gegenüber Wolken berücksichtigt werden. Die relative spektrale Zusammensetzung des aktinischen Flusses kann von Wolken so beeinflusst werden, dass die direkte Strahlung von der Sonne vollständig abgeschirmt wird und somit auch vom oberen Detektor nur noch diffuse Strahlung gemessen wird. Dieser Fall tritt zum Beispiel beim Durchflug von Zirrenbewölkung ein, wobei der Detektor nur noch Streulicht misst, dessen Spektrum im Vergleich zu der direkten Strahlung zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist. Oberhalb von dichten Wolken kann der aktinische Fluss sogar doppelt so groß sein wie bei wolkenlosem Himmel. Die stärkste Zunahme des aktinischen Flusses wird im oberen Teil der Wolke gefunden und nimmt oberhalb der Wolke mit zunehmendem Abstand langsam ab. Deshalb wurden anhand des Verlaufs des $J(\text{NO}_2)$ -Signals die während INCA aufgenommenen Daten in zwei Kategorien (wolkenfrei bzw. bewölkt) eingeteilt und entsprechend der Bedeckung die passenden Korrekturfaktoren vom Hersteller angewandt.

Für die Daten, die bei Bewölkung gemessen wurden (Korrekturtabelle gilt allerdings nur für durchgehende Bedeckung), ist ein zusätzlicher Fehler von ca. 3-5 % anzunehmen.

In die spektrale Korrekturfunktion ging nicht nur die verschiedenen Bewölkungssituationen ein, sondern auch die Flughöhe und der Sonnenstand, welche aus den von dem Messrechner der Falcon gelieferten Daten berechnet werden können. Bei solaren Zenithwinkeln größer als 80° unterliegen die berechneten Photolysefrequenzen einer zu hohen Unsicherheit [Volz-Thomas, 2000] und wurden deswegen aus dem Datensatz aussortiert.

Dickerson et al. [1982] fand, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit, welche durch das Produkt $\phi_{\text{NO}_2} \cdot \sigma_{\text{NO}_2}$ ausgedrückt wird, wie folgt von der Umgebungstemperatur T_U abhängt:

$$J(\text{NO}_2, T_U) = J(\text{NO}_2, T_{cal}) \cdot e^{\left(\frac{58}{T_{cal}} - \frac{58 \pm 6}{T_U}\right)} \quad (3.27)$$

Die Unsicherheit für den aus Gleichung 3.27 abgeleiteten Korrekturfaktor für die Umgebungstemperatur f_{TU} beträgt 0.5 %.

Die Empfindlichkeit des Detektors verändert sich außerdem mit der internen Detektortemperatur, die je nach Außentemperaturen 20-45 °C betragen können. Zur Auswertung der Messdaten wurde eine von Volz-Thomas et al. [1996] angegebene Korrekturfunktion angewendet, die eine Unsicherheit von ca. 1 % aufweist:

$$f_{TD} = \frac{1}{1.036 - \left(\frac{0.859}{321.4 - T_D}\right)} \quad (3.28)$$

Diese Funktion weist bei 321.4 K eine Definitionslücke auf, so dass die Daten bei Detektortemperaturen > 310 K zu hohe Photolysefrequenzen ergaben. Derartig hohe Temperaturen traten insbesondere beim oberen Detektor während der Transferflüge bei den Zwischenlandungen in den tropischen Breiten auf. Diese Datensätze, wovon lediglich Messungen vor bzw. kurz nach dem Start betroffen waren, mussten verworfen werden.

In Gleichung 3.26 wurden keine Korrekturfaktoren aufgrund möglicher Abweichungen der Empfindlichkeit bezüglich des Einfallwinkels der Strahlung aufgeführt. Dies kann zwar beim oberen Detektor zu systematischen Fehlern führen, ist aber beim nach unten gerichteten Detektor i.d.R. zu vernachlässigen. Zur Winkelabhängigkeit der Sensitivitäten der im IPA verwendeten Photodetektoren liegt eine ausführliche Diskussion in der Arbeit von Hauser [2002] vor. Unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeiten ergibt sich eine Gesamtunsicherheit des Messsystems von ± 17.5 % vom Absolutwert plus Geräterauschen ($4.7 \cdot 10^{-5}$ 1/s).

Anhand der gemessenen Photolysefrequenzen sowie O_3 - und NO -Konzentrationen wurden für alle INCA-Flüge aus dem photostationären Gleichgewicht die Konzentrationen von NO_2 berechnet:

$$[\text{NO}_2] = \frac{k_{3.1} [\text{NO}] [\text{O}_3]}{J(\text{NO}_2)} \quad (3.29)$$

Der von Sander et al. [2000] angegebene Fehler für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_{3.1}$ siehe Anhang) von ca. 15% ergibt zusammen mit den Fehlern der NO -Messung von 10%, der Ozon-Messung von 5% und der $J(\text{NO}_2)$ -Unsicherheit von etwa 17.5 % einen Gesamtfehler von etwa 25 % für die berechneten NO_2 -Konzentrationen.

3.6 Übersicht der Messparameter

Die wichtigsten Parameter der INCA-Spurengasmessungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die gesamten Spurengasmessungen, die mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s aufgenommen wurden, sind im Datenarchiv auf der Internetseite <http://www.pa.op.dlr.de/inca/data> zu finden.

Parameter	Präzision	Nachweisgrenze	Gesamtfehler
NO	5 % @ 0.1 nmol/mol	3 pmol/mol @ 2 s	10 % @ 0.1 nmol/mol
NO _y	10 % @ 0.5 nmol/mol	10 pmol/mol @ 2 s	15 % @ 0.5 nmol/mol
O ₃	1 nmol/mol	1 nmol/mol	5 %
CO	2 nmol/mol	6 nmol/mol	5 %
J(NO ₂)	10 %	$5 \cdot 10^{-5} (1/s)$	20 %

Tabelle 3.2: Übersicht der INCA-Messparameter.

Kapitel 4

Interhemisphärische Unterschiede

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der INCA-Messkampagne vorgestellt und diskutiert. Im Rahmen der INCA-Messkampagne wurden die Spurengase NO, NO_y, CO und O₃ mit denselben Messinstrumenten in zwei unterschiedlich belasteten Regionen zur gleichen Jahreszeit in vergleichbarer geographischer Breite gemessen. Die Ergebnisse der Punta-Arenas-Kampagne im März/April 2000 zeichnen sich dadurch aus, dass erstmals im südhemisphärischen Herbst ein repräsentativer troposphärischer Datensatz für NO und NO_y für mittlere Breiten gemessen wurde. Der Begriff mittlere Breiten bezieht sich im folgenden ausschließlich auf die ausgewählten Messregionen bei 53°S bzw. 55°N und ist insbesondere im Falle der Nordhemisphäre nicht zonal repräsentativ.

Um eine einheitliche Analyse der Daten vornehmen zu können, werden in Kapitel 4.1 die Messungen dahingehend eingeteilt, ob sie in troposphärischen bzw. stratosphärischen Luftmassen stattgefunden haben. Für eine weitere Interpretation der INCA-Daten sind die meteorologischen Bedingungen von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grunde wird für jede Messregion eine kurze Übersicht über die synoptischen Bedingungen anhand der meteorologischen Felder und Luftmassentrajektorien gegeben. Daraufhin werden die vertikalen Spurengasverteilungen der südhemisphärischen INCA-Kampagne in Punta Arenas mit den Ergebnissen der nordhemisphärischen Prestwick-Kampagne verglichen.

In der Ergebnisdiskussion werden die jeweiligen INCA-Messdaten mit früheren Messkampagnen verglichen. Für das Reinluftgebiet der südlichen mittleren Breiten spielen insbesondere die Stickoxide eine Schlüsselrolle, da diese gerade bei geringen Konzentrationen den Übergang von der Ozonerstörung zur Ozonbildung bestimmen. Berechnungen der für diesen Übergang kritischen Stickoxidkonzentration wurden mit Hilfe der Messdaten und daraus berechneten Ozonproduktions- und Verlustraten exemplarisch durchgeführt.

4.1 Einteilung in tropo- und stratosphärische Luftmassen

Wie in Kapitel 2.2.4 bereits erläutert wurde, sind die dynamischen und chemischen Prozesse in der Troposphäre und Stratosphäre so unterschiedlich, dass eine Klassifizierung der Luftmassen für eine einheitliche Interpretation der Messdaten erforderlich ist. Im Rahmen der INCA-Messkampagne fanden nur wenige Messungen in der unteren Stratosphäre statt, da hauptsächlich Zirren in der oberen Troposphäre untersucht werden sollten. Die maximale Flughöhe betrug in Punta Arenas etwa 11600 m ü.NN. Mit dieser Gipfelhöhe flog die Falcon in der Regel nicht hoch genug in die untere Stratosphäre, um die thermische Tropopausendefinition nach der WMO (*World Meteorological Organization*) anwenden zu können, die eine mindestens 2 km mächtige Schicht am unteren Rand der Stratosphäre vorschreibt.

Für die INCA-Datensätze wurde zur Klassifizierung die chemische Tropopausendefinition (Chemopause) gewählt. Als Tracer wurden O_3 und CO verwendet. Besonders bei starken Variationen der Tropopausenhöhe ist O_3 als stratosphärischer Tracer geeignet. Während O_3 in der unteren Stratosphäre mit der Höhe zunimmt, nimmt CO gleichzeitig ab. Die niedrigen CO-Konzentrationen in der Stratosphäre stellen sich ein, wenn zwischen CO-Bildung und CO-Zerstörung ein Gleichgewicht besteht. Die einzige signifikante CO-Quelle in der unteren Stratosphäre ist die Oxidation von Methan, während als Hauptsenke die Reaktion des OH-Radikals mit CO gilt (Oxidation zu CO_2) [Seiler und Warneck, 1972]. Bei Vernachlässigung eines Eintrages von CO aus der Troposphäre, stellen sich in der unteren Stratosphäre CO-Konzentrationen von 15 bis maximal 30 nmol/mol ein [Herman et al., 1999]. Diese photochemisch gealterten stratosphärischen Luftmassen gehen in der Tropopausenregion über zu Luftmassen mit troposphärischem Charakter. Diese Mischungsschicht kann anhand einer kompakten negativen Korrelation von CO und O_3 erkannt werden. An der Grenze zwischen Stratosphäre und Troposphäre findet ein Übergang von einer negativen CO- O_3 -Korrelation zu einer positiven CO- O_3 -Korrelation statt.

Im Gegensatz zu den stratosphärischen Luftmassen sind die troposphärischen Luftmassen reich an CO und arm an O_3 . Die bestimmenden CO-Quellen in der freien Troposphäre sind Verbrennungsprozesse und die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre zu relativ hohen CO-Konzentrationen in der Größenordnung von 100 nmol/mol führen. Nimmt man CO als Hauptvertreter für Ozonvorläufer an, so gilt: je mehr CO eine Luftmasse enthält, desto mehr O_3 kann produziert werden. Daraus ergibt sich eine positive CO- O_3 -Korrelation in der Troposphäre [Fishman et al., 1980; Zahn und Brenninkmeijer, 2003].

Geeignete Datensätze zur Bestimmung der chemischen Tropopause wurden bei Messflügen gewonnen, die relativ lange stratosphärische Flugzeiten aufweisen. Hierzu zählen Messtage, an denen die Tropopause relativ niedrig lag oder stratosphärische Luft in Tropopausenfaltungen gemessen werden konnte. Eine mehrfache Vermessung einer Tropopausenfalte in etwa 10 km Höhe fand am 12.4.2000 statt. Mit diesen Messungen wird die O_3 -Konzentration bestimmt, mittels der man die Einteilung in troposphärische und stratosphärische Luftmassen vornimmt. Die stratosphärische Intrusion konnte mit Hilfe der hohen Ozonkonzentrationen von bis zu 200 nmol/mol identifiziert werden.

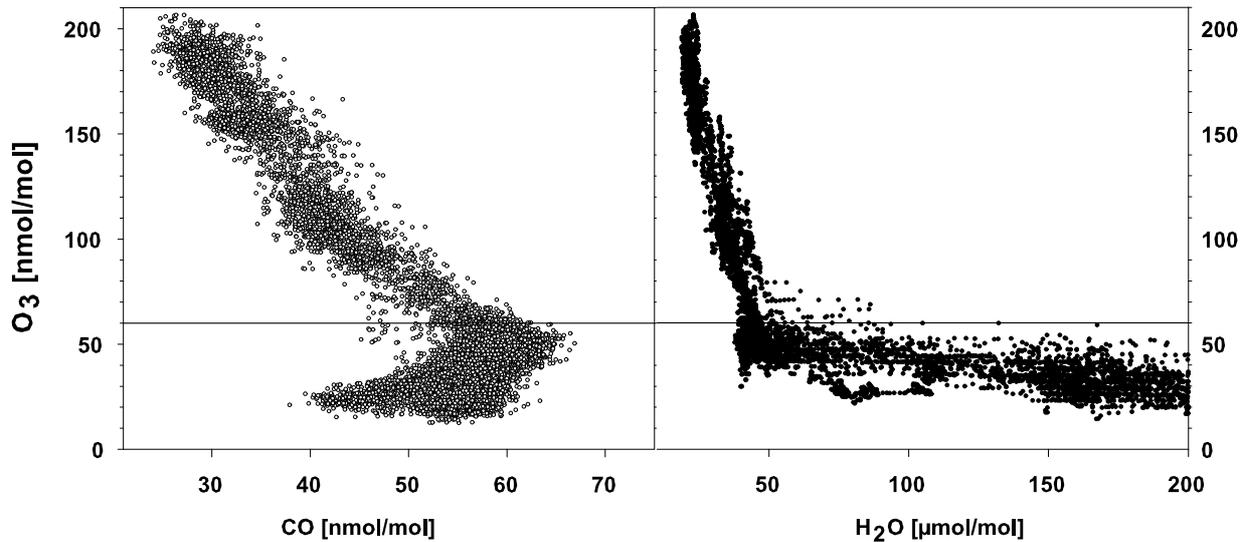


Abbildung 4.1: CO-O₃- und H₂O-O₃-Korrelation, beobachtet während des Messfluges über Punta Arenas am 12.4.2000. Der Übergang von troposphärischen zu stratosphärischen Luftmassen wird bei 60 nmol/mol O₃ festgelegt (markiert durch horizontale Linie).

Die CO-O₃-Korrelation in Abbildung 4.1 zeigt am Beispiel des 12.4.2000, daß CO in der Troposphäre deutlich eine positive Korrelation mit O₃ aufweist, während in der Stratosphäre ein negativer Gradient vorherrscht. In Abbildung 4.1 sind Bereiche mit niedrigen CO-Werten von < 30 nmol/mol zusammen mit Ozonwerten > 150 nmol/mol als photochemisch gealterte, nicht von der Troposphäre beeinflusste Luftmassen einzuordnen. Die lineare Beziehung zwischen O₃ und CO oberhalb der Tropopause charakterisiert nach Fischer et al. [2000] frische Vermischungen von stratosphärischen und troposphärischen Luftmassen, die z.B. bei Tropopausenfalten auftreten. Je länger die unterste Stratosphäre nicht durch troposphärische Luft beeinflusst wird, stellt sich aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern der Spurengase eine nicht lineare Beziehung ein (CO \simeq 3 Monate gegenüber O₃ \simeq 6 Monate [Fischer et al., 2000]) ein, wie sie beispielsweise über Prestwick am 12.10.2000 zu beobachten war (Abbildung 4.2b).

Mit Hilfe der Vorzeichenänderung des CO-O₃-Gradienten am 12.4.2000 wurde die chemische Tropopause über Punta Arenas bei 60 nmol/mol O₃ definiert. Die Stratosphäre zeichnet sich weiterhin durch einen im Vergleich zur Troposphäre sehr niedrigen Wasserdampfgehalt aus. Dies ist an der H₂O-O₃-Korrelation in Abbildung 4.1 zu sehen und bestätigt den gewählten O₃-Grenzwert von 60 nmol/mol.

Dieser Ozongrenzwert wurde auch während der anderen Tropopausendurchflüge über Punta Arenas beobachtet. Zur Tropopausenbestimmung für die südlichen mittleren Breiten eignen sich z.B. auch die Daten des 24.03.2000, da an diesem Messtag die Tropopausenhöhe relativ niedrig war. In Abbildung 4.2a) wird die Chemopause mit der thermischen Tropopause verglichen. Die thermische Tropopause wurde anhand des Übergangs von einem negativen zu einem positiven

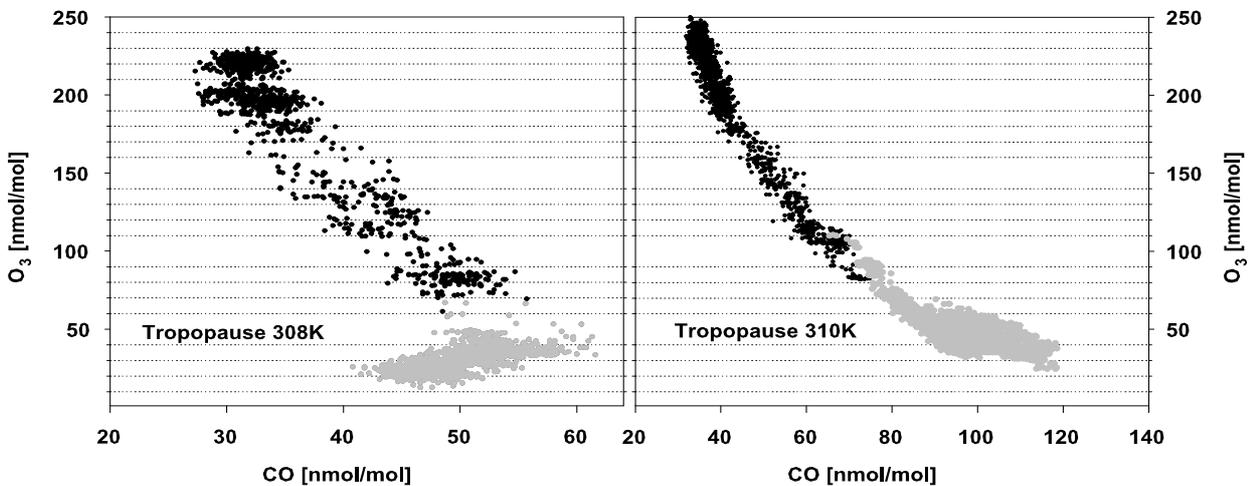
a) CO-O₃-Korrelation - Punta Arenas am 24.03. b) CO-O₃-Korrelation - Prestwick am 12.10.2000

Abbildung 4.2: Chemopause durch CO-O₃-Korrelation im Vergleich zur thermischen Tropausendefinition.

Temperaturgradienten im vertikalen Temperaturprofil in 8200 m Höhe definiert. Diese Höhe entspricht der potentiellen Temperatur $\theta=308$ K. O₃- und CO-Wertepaare unterhalb und oberhalb der thermischen Tropopause sind in Abbildung 4.2a) grau bzw. schwarz dargestellt. Es zeigt sich, dass in diesem Fall die thermische Tropausendefinition mit dem O₃-Grenzwert von 60 nmol/mol gut übereinstimmt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der für die Südhemisphäre gewählte O₃-Grenzwert von 60 nmol/mol für einen sicheren Ausschluss von stratosphärisch beeinflussten Luftmassen geeignet ist. Nach diesem Kriterium wurden stratosphärische Luftmassen über Punta Arenas während 7 von insgesamt 11 Messflügen beobachtet, was einen stratosphärischen Anteil von 7,6 % bzgl. des gesamten Datensatz ausmacht.

Im Rahmen der INCA-Kampagne in den nördlichen mittleren Breiten wurden 9 Flüge von Prestwick aus durchgeführt. Während etwa der Hälfte der Flüge erreichte die Falcon die Tropopausenregion und stratosphärische Luftmassen wurden vermessen. Nach der Definition über das Temperaturprofil liegen die Tropopausenhöhen wie in Punta Arenas im Bereich von $308 \text{ K} \leq \theta \leq 330 \text{ K}$. Zur Klassifizierung der Daten nach chemischen Kriterien wird wiederum die CO-O₃-Korrelation herangezogen.

In der freien Troposphäre über Prestwick sind aufgrund der höheren Belastung der Nordhemisphäre sowohl die O₃-Werte als auch die CO-Werte im Vergleich zur Südhemisphäre erhöht (siehe Kapitel 4.3). Während in der Troposphäre über Punta Arenas eindeutig positive CO-O₃-Korrelationen beobachtet wurden, konnte über Prestwick häufig keine oder nur eine schwache Korrelation gefunden werden. Dies kann zum einem auf die hohe Variabilität der Prestwick-CO-Werte im Bereich von 50 bis 135 nmol/mol zurückgeführt werden. Zum anderen sind die CO-Emissionen zum Teil zu frisch, so dass nicht genügend Zeit seit der Emission vergangen ist, um O₃ in der Luftmas-

se zu bilden. Unter diesen Bedingungen bleibt die O_3 -Konzentration konstant und zeigt keine Korrelation mit CO, obwohl teilweise CO-Konzentrationen über 100 nmol/mol beobachtet wurden. Folglich war bei den Prestwickflügen die Trennung zwischen dem stratosphärischen und dem troposphärischen Daten mit Hilfe des Vorzeichenwechsels des CO- O_3 -Gradienten wie in Punta Arenas nicht möglich (siehe Abbildung 4.2). Zur Bestimmung der Chemopause wurden neben den Gradienten in den Spurengaskonzentrationen (CO- O_3) der Temperaturgradient herangezogen.

Abbildung 4.2b) zeigt die CO- O_3 -Korrelation des Prestwickfluges am 12. Oktober 2000. Die thermische Tropopause liegt an diesem Tag aufgrund eines ausgeprägten Tiefdruckgebietes relativ niedrig bei $\theta = 310K (\cong 9\text{km})$, so dass für eine Unterscheidung in troposphärische und stratosphärische Luftmassen ausreichend Daten in der Stratosphäre gemessen werden konnten. Werte, die unterhalb der thermischen Tropopause gemessen wurden, sind in der rechten Abbildung grau eingefärbt.

Betrachtet man die CO- O_3 -Korrelation, können die Daten wie folgt eingeteilt werden: Die niedrigen CO- Werte von < 40 nmol/mol zusammen mit den hohen O_3 -Konzentrationen von > 200 nmol/mol O_3 zeigen an, dass dieser Datenbereich eindeutig stratosphärischen Ursprungs ist. Darunter liegt eine Schicht, in der troposphärische und stratosphärische Luftmassen vermischt sind. Die Grenze zur Troposphäre wurde mit Hilfe der thermischen Tropopause bei dem O_3 -Grenzwert von 100 nmol/mol festgelegt. Diese für INCA gewählte Chemopause bei 100 nmol/mol O_3 wurde auch bei anderen Messkampagnen wie SONEX, MOZAIC [Thouret et al., 1998; Talbot et al., 1999] angewendet und stellt einen üblichen Grenzwert für die nördlichen mittleren Breiten dar. Die Bestimmung der stratosphärischen Daten der INCA-Prestwick-Kampagne nach dem 100 nmol/mol O_3 -Kriterium ergab einen Anteil von 7,9 % vom Gesamtdatensatz.

4.2 Meteorologische Bedingungen

4.2.1 Südliche mittlere Breiten

Die INCA Messkampagne in den südlichen mittleren Breiten umfasste vorwiegend Flüge westlich von Punta Arenas (53°S , 71°W) über dem Südpazifik, in der Region von 50° - 60°S , 68° - 84°W . Anhand von ausgesuchten Trajektorienanalysen wird im folgenden die Herkunft der gemessenen Luft bestimmt.

Während der Punta-Arenas-Kampagne herrschten Westwinde vor, die maritime Luftmassen in das Messgebiet transportierten. Das zeigen beispielhaft 5-Tagesrückwärtstrajektorien vom 4.4.2000 in Abbildung 4.3. Die vertikale Darstellung des Trajektorienverlaufs veranschaulicht, dass die Luftmassen 5 Tage lang in etwa konstanter Höhe zwischen 200 und 300 hPa mit einer mittleren Geschwindigkeit von ca. $30^\circ/\text{Tag}$ (100 km/h) transportiert wurden. Extrapoliert man diese durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit auf einen längeren Zeitraum und nimmt einen breitenparallelen Transport in Höhe von Punta Arenas an, haben die Luftmassen nach ca. 12 Tagen die Erde umrundet. Die Trajektorienanalysen über den gesamten Messzeitraum zeigten, dass die Luftmas-

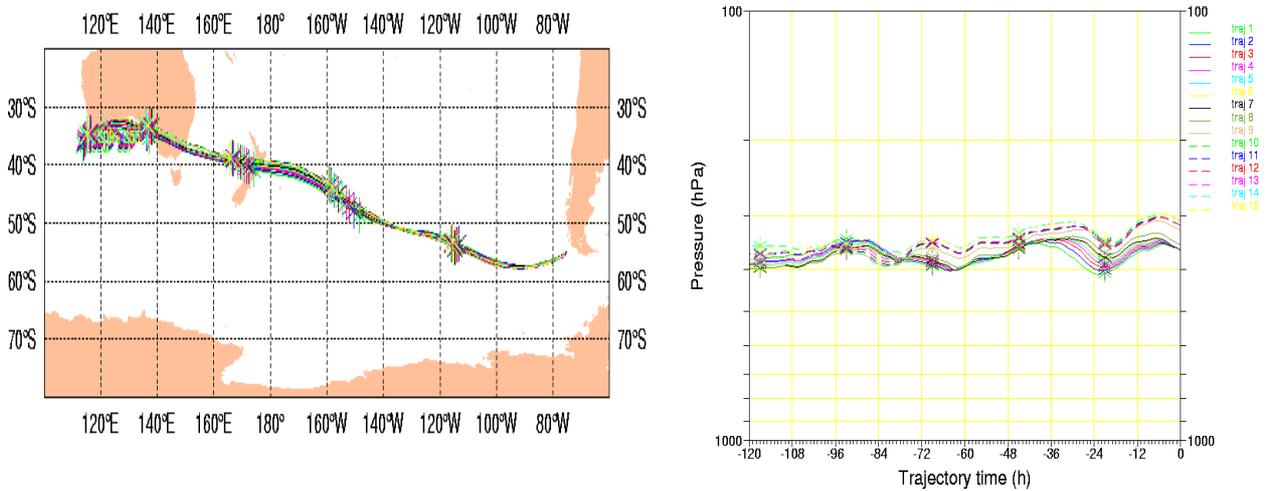


Abbildung 4.3: 5 Tages-Rückwärtstrajektorien (KNMI/ECMWF) für den Flug am 4.4.2000 von 20:30 - 20:58 UTC.

senwege maximal 20° in Nord-Südrichtung variierten. Die Strömungsgeschwindigkeit in der oberen Troposphäre längs der Parallelkreise betrug zwischen 20 und 35 m/s. Meridionale Transporte von kontinental beeinflussten Luftmassen, wie z.B. von Australien, traten aufgrund der flachen Wellenbewegung der Luftpakete nur selten auf. Dies bedeutet, die Messungen westlich von Punta Arenas können als repräsentativ für maritime Luftmassen der südlichen mittleren Breiten angesehen werden.

Da die Punta-Arenas-Kampagne Anfang Herbst stattfand, begannen sich die Zugbahnen der Tiefdruckgebiete langsam Richtung Norden zu verlagern. Die Lage des polaren Strahlstroms spielt eine bedeutende Rolle für die Tropopausenhöhe, da das Starkwindband vereinfacht als Grenze von höheren zu niedrigeren Tropopausen angenommen werden kann. In Abbildung 4.4 ist der pazifische Strahlstrom für den 3.4.2000 anhand von Windgeschwindigkeiten größer als 35 m/s zu erkennen, die durch Schattierung der Fläche gekennzeichnet sind. An diesem Tag bildete sich vor der Westküste Südamerikas in niedrigeren Breiten ein zweiter Ast des Starkwindbandes, der etwa bei 45°S den Kontinent überquert. Die Falconflugroute lag an diesem Tag zwischen den beiden Ästen, so dass die Tropopause relativ hoch lag und während der meisten Messzeit nicht erreicht wurde. Im Vergleich dazu war die Tropopause bei Messungen, die südlich des polaren Strahlstroms stattfanden, wie z.B. am 24.3.2000, niedriger. Die ECMWF-Vektorwindfelder bei 250 hPa der gesamten Punta-Arenas-Kampagne zeigen, dass der Polarfrontjetstream während der Punta-Arenas-Flüge zwischen 55°S und 60°S verlief und an manchen Tagen zusätzlich ein zweites Band bei etwa 45°S aufwies.

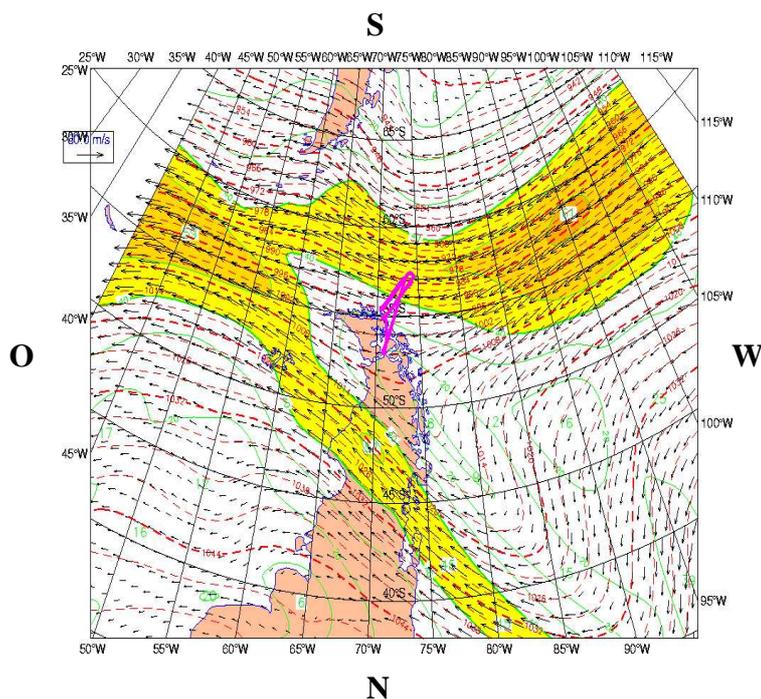


Abbildung 4.4: Vektorwindfeld (KNMI/ECMWF) bei 250 hPa für den Flug am 3.4.2000. Die gelb angelegten Flächen kennzeichnen den polaren Strahlstrom zwischen 55 und 60 °S und ein zweites Starkwindband über der südamerikanischen Westküste bei 45 °S.

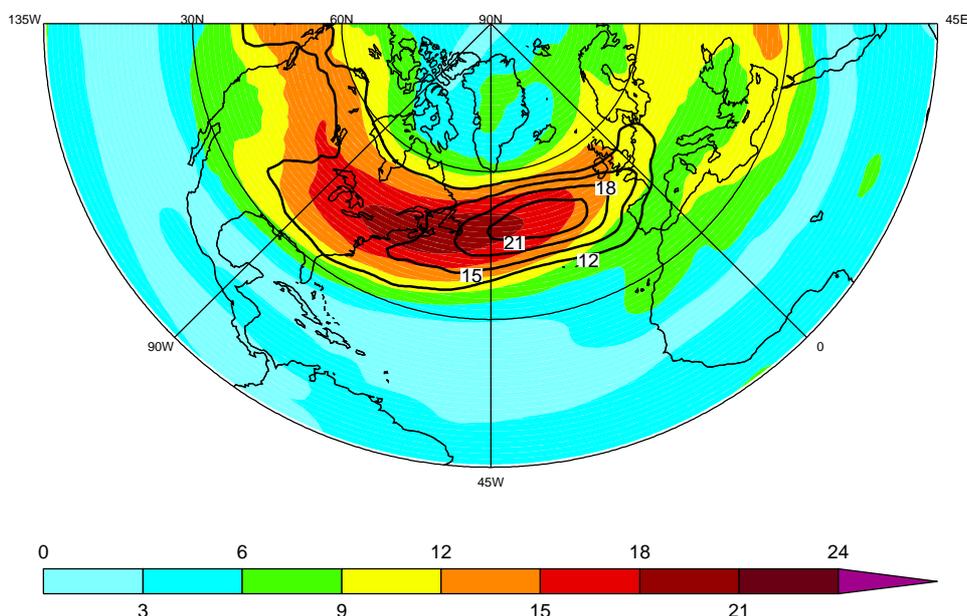


Abbildung 4.5: Atlantischer Strahlstrom, dargestellt anhand der mittleren 500 hPa-Windgeschwindigkeiten in m/s. Das klimatologische Mittel für September bis November ist farbig abgebildet. Die schwarzen Iso-tachen zeigen das Mittel für den Herbst 2000, das eine Verlagerung des Strahlstroms nach Osten anzeigt (ECMWF Analyse bei 500 hPa [Blackburn und Hoskins, 2001]).

4.2.2 Nördliche mittlere Breiten

Die Nordhemisphärische INCA-Kampagne umfasste das Gebiet zwischen 54° - 61° nördlicher Breite und 9° westlicher und 4° östlicher Länge. Die Messungen wurden hauptsächlich nördlich von der Messbasis Prestwick (55° N, 4° W) in der Nähe des nordatlantischen Flugkorridors durchgeführt. Im Herbst 2000 begann eine starke Niederschlagsperiode in Westeuropa. In England und Wales wurden von Mitte September bis Mitte Dezember anhaltend starke Niederschläge verzeichnet, die das Mittel für September bis November um fast das Zweifache übertrafen und mehrere Überflutungen auslösten [Alexander und Jones, 2001]. Diese Wetterlage war nicht verbunden mit der Nordatlantischen Oszillation, da das Herbstmittel (September - November) des NAO-Indexes weder einer positiven noch negativen Phase zugeordnet werden konnte. Blackburn und Hoskins [2001] führten das niederschlagsreiche Herbstwetter über Westeuropa auf eine Änderung der Lage des atlantischen Strahlstroms zurück, der sich von seiner klimatologischen Lage in östlicher Richtung verschob (siehe Abbildung 4.5). Dieser nordatlantische Strahlstrom führte im Herbst 2000 (September- November) wiederholt Tiefdruckgebiete in die Nähe von Großbritannien in Verbindung mit einem stark ausgeprägten Hochdruckgebiet über Skandinavien [Blackburn und Hoskins, 2001]. In Abbildung 4.5 nehmen die Windgeschwindigkeiten über Westeuropa ab und kennzeichnen das Ende des Starkwindbandes. Studien der Dynamik nach Blackburn und Hoskins [2001] zeigten, dass die polwärtige Seite des Strahlstromausganges ein bevorzugtes Gebiet der Zyklone- sowie von Hebungsvorgängen ist. Im Herbst 2000 lag das Gebiet vermehrter Hebung über Großbritannien.

Aufgrund dieser synoptischen Bedingungen wurden mehrere Messflüge während der Prestwick-Kampagne von einem quasistationären Tief beeinflusst. Aufwärtsbewegungen der Luftmassen konnten an einzelnen Messtagen anhand von Cumuluswolken, die bis zum Flugniveau reichten, beobachtet

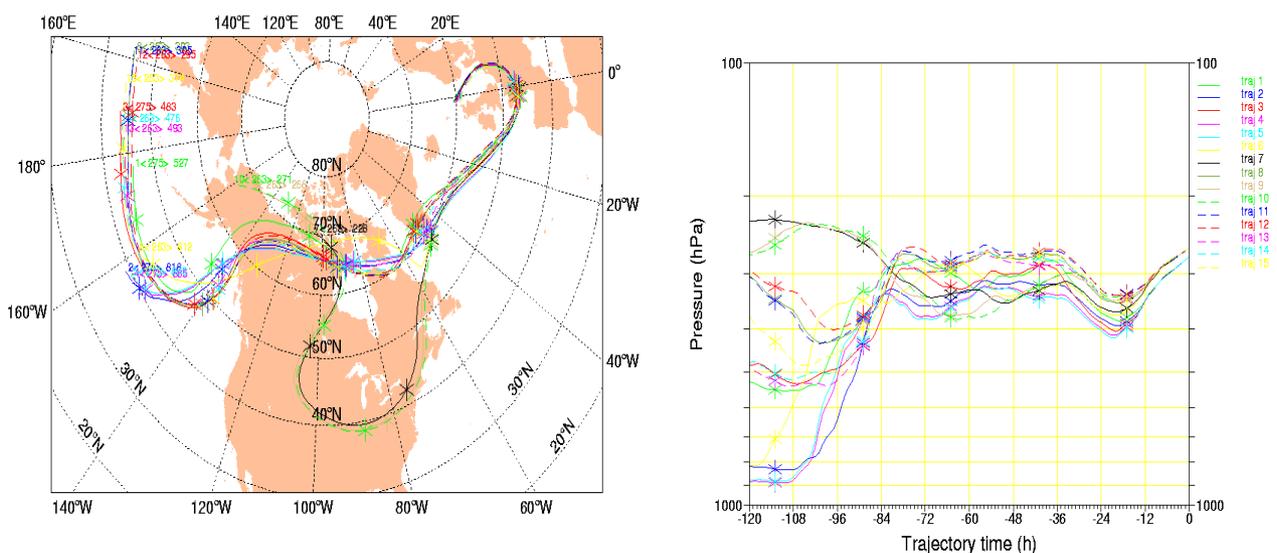


Abbildung 4.6: 5-Tages-Rückwärtstrajektorien (KNMI/ECMWF) für den Flug vom 10.10.2000 von 17:00-17:28 UTC.

tet werden. Diese kleinskaligen Vertikalbewegungen werden von dem Trajektorienmodell häufig nicht aufgelöst. Aus diesem Grunde kann im folgenden anhand der Trajektorienanalyse nur auf großskalige Luftmassenbewegungen eingegangen werden.

Am Beispiel des 10.10.2000 (vgl. Abbildung 4.6) erkennt man eine ausgeprägte zyklonale Strömung über Großbritannien, dessen Zentrum sich ungefähr auf der Höhe von Prestwick befand. Die gemessenen Luftmassen befanden sich einen Tag vorher über Westfrankreich etwa 3-4 km tiefer und wurden von dort nordöstlich über die Nordsee gegen den Uhrzeigersinn transportiert, um schliesslich aus südöstlicher Richtung die Falconflughöhe bei 60°N zu erreichen. Die Trajektorien zeigen außerdem, dass die Luftpakete aus Nordamerika bzw. dem pazifischen Ozean stammen, bevor sie über dem Nordatlantik der westlichen Hauptströmung des Jetstreams folgen (siehe Abbildung 4.5) und anschließend südlich um das Zentrum der Zyklone geführt werden. Für einen Teil der Luftmassen zeigt die höhenabhängige Trajektorienanstellung vom 10.10.2000 einen vertikalen Transport über den Nordpazifik vor etwa 4-5 Tagen an.

In Bezug auf die Luftmassenbewegungen während der gesamten Messkampagne in den nördlichen mittleren Breiten kann folgende Zusammenfassung gegeben werden. Die Luftmassen, die während der Prestwick-Messflüge sondiert wurden, bewegten sich nach den Trajektorienanalysen im Bereich von 25 °N bis 75 °N. Aufgrund von Zyklonen mäandern die Luftpakete auf der Nordhalbkugel so stark, dass ein effektiverer Austausch zwischen hohen und niedrigen Breiten besteht als auf der Südhalbkugel. Die ECMWF-Trajektorienanalysen zeigen nur bei wenigen Flügen Vertikaltransporte an, die in der Regel an der nordamerikanischen Ostküste stattfanden. Bei den übrigen Flügen bleiben die 5-Tages-Trajektorien in Druckniveaus zwischen 200 und 400 hPa, womit ein effektiver zonaler Transport über weite Strecken aufrecht erhalten wird. Während der Prestwickmessungen wurden einerseits maritime Luftmassen mit einem möglichen Einfluss von Kontinentalquellen in Nordamerika vermessen. Andererseits wurden die Luftmassen je nach Wetterlage durch Konvektionsprozesse über Europa beeinflusst. Aufwärtsbewegungen traten durch die quasistationäre Tiefdruckwetterlage im Messgebiet vermehrt auf.

4.3 Vertikale Spurengasverteilungen in den mittleren Breiten

Die umfangreichen Messungen während der INCA-Kampagne in der Süd- und Nordhemisphäre ermöglichen einen repräsentativen Vergleich der Vertikalprofile von NO_x , NO_y , CO und O_3 für die mittleren Breiten. In Abbildung 4.7 sind Medianwerte für das Volumenmischungsverhältnis als robuste Lageparameter zusammen mit den unteren bzw. oberen Quartilen als Streuungsmaß dargestellt. Die stratosphärischen Daten des Punta-Arenas-Datensatzes wurden wie in Kapitel 4.1 beschrieben aussortiert.

Bei Betrachtung der Vertikalprofile der süd- bzw. nordhemisphärischen INCA-Messkampagnen zeigen sich deutliche Unterschiede. Die Konzentrationen von Kohlenmonoxid und reaktiven Stickstoffverbindungen in der Südhemisphäre sind im Mittel um einen Faktor zwei bis fünf niedriger als im vergleichbaren Bereich der Nordhemisphäre. Dies bestätigt, dass die Spurenstoffquellen

hauptsächlich in der industrialisierten Nordhemisphäre zu finden sind (vgl. Kapitel 2.1.1). Im folgenden werden die Daten der Punta-Arenas-Kampagne diskutiert, bevor der nordhemisphärische Datensatz vorgestellt wird.

Die niedrigen CO - und Stickoxid-Konzentrationen (Minima : 45 nmol/mol CO und $0.003 \text{ nmol/mol NO}_x$ bzw. $0.03 \text{ nmol/mol NO}_y$) über Punta Arenas weisen darauf hin, dass maritime Luftmassen mit Reinluftcharakter vermessen worden sind. Diese Aussage wird auch durch die meteorologischen Analysen unterstützt (vgl. Trajektorien in Kapitel 4.2). Die niedrigen Werte des Spurengases CO in der Grenzschicht zeigen, dass Schadstoffemissionen keinen Einfluss auf den Datensatz haben.

Des Weiteren ist bei den Punta-Arenas-Profilen eine Zunahme der NO_y - und CO -Konzentrationen mit der Höhe zu beobachten. Ähnliche Vertikalverteilungen für NO_y und CO wurden bei der PEM-West A Herbstkampagne über den Nordpazifik (PEM-West A, 1991) für Luftmassen beobachtet, die anhand der 5-Tages-Trajektorienanalyse nachweislich maritimen Ursprungs waren [Kondo et al., 1996]. Die höheren Spurengaskonzentrationen in der oberen Troposphäre können durch den Eintrag von NO_y und O_3 aus der Stratosphäre erklärt werden. Für die vertikale NO_x - Verteilung

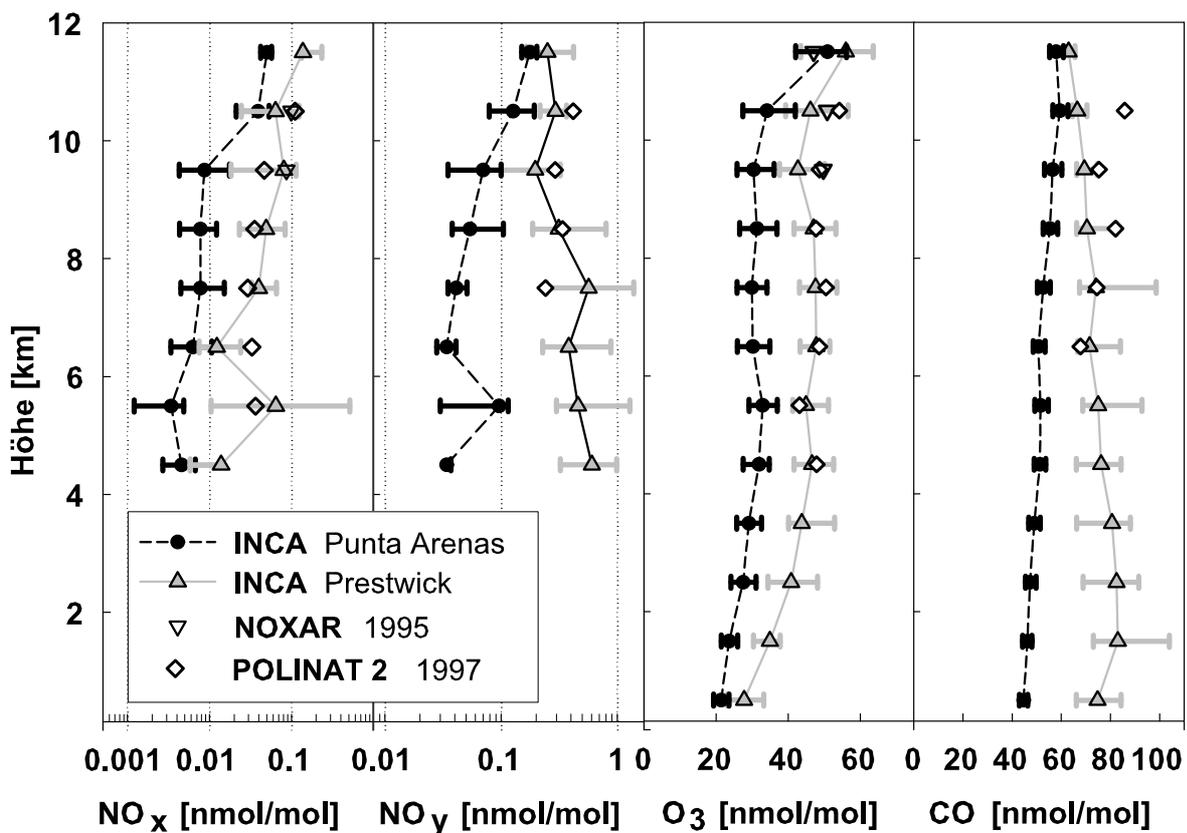


Abbildung 4.7: Spurengasprofile über Punta Arenas, Chile und Prestwick, Schottland bzw. Shannon, Irland (POLINAT 2) und obere Troposphärenwerte der NOXAR-Kampagne 1995. Dargestellt sind die Medianwerte und der Interquartilsabstand (25 %- und 75 %-Perzentile als Streuungsmaß) [Baehr et al., 2003].

spielt außerdem die mit der Höhe zunehmende Lebensdauer eine große Rolle. Des Weiteren stellt Recycling von NO_y insbesondere von PAN und HNO_3 (vgl. Gleichung 2.11 bzw. 2.16) eine weitere NO_x -Quelle in der freien Troposphäre dar. Ein durch Blitze verursachter Stickoxideintrag in der oberen Troposphäre kann nahezu ausgeschlossen werden, da die Blitzaktivität südlich von 40°S Breite nach Statistiken von Bradshaw et al. [2000] sehr gering ist.

Ob Ferntransport von anthropogen belasteten Luftmassen als Stickoxidquelle in der oberen Troposphäre in Frage kommt, kann u.a. anhand des chemischen Alters der Luftmassen beurteilt werden. Dazu wird das NO_x zu NO_y -Verhältnis als chemische Uhr für die vermessenen Luftmassen verwendet. Hohe NO/NO_y -Verhältnisse entsprechen Luftmassen, die von frischen Emissionen beeinflusst wurden. Dieses Verhältnis nimmt ab, wenn das Luftpaket mit der Umgebungsluft vermischt wird und emittiertes NO_x aufoxidiert wird z.B. zu HNO_3 . Das niedrige NO_x/NO_y -Verhältnis in der mittleren und oberen Troposphäre über Punta Arenas von < 0.14 mol/mol (siehe Abbildung 4.8) weist auf chemisch gealterte Luftmassen hin und spricht für Ferntransport als weitere NO_x -Quelle.

Die über Prestwick beobachteten Spurengasprofile von NO , NO_y , O_3 und CO sind in der oberen Troposphäre um das 4.5, 3, 1.5 bzw. 1.2-fache höher als über Punta Arenas (vgl. Abbildung 4.7). Diese hohen Konzentrationen in der oberen Troposphäre können hauptsächlich auf den Einfluss von Flugverkehr und hochreichenden Transport von Bodenemissionen zurückgeführt werden. Die Abnahme der CO -Konzentration mit der Höhe von durchschnittlich 80 nmol/mol am Boden zu ca. 71 nmol/mol in der oberen Troposphäre zeigt deutlich den Einfluss von CO -Quellen in Bodennähe. Die über Prestwick beobachteten NO - und NO_x -Werte zeigen ein typisches C-Profil für belastete Gebiete. Das NO_x -Profil enthält in der mittleren Troposphäre minimale Medianwerte von 0.01 nmol/mol NO , die unterhalb der Tropopause um eine Größenordnung höher liegen (0.1 nmol/mol zwischen 10 und 12 km). Da während der Herbstmonate die Zyklonenaktivität über dem INCA-Messgebiet verhältnismäßig hoch war, können Spurengaserhöhungen in der mittleren und oberen Troposphäre häufig auf konvektive Prozesse zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 4.2.2).

Ein Großteil der Messungen fand nordöstlich vom Nordatlantischen Flugkorridor statt. Je nach vorherrschender Strömung konnten durch den Flugverkehr belastete Luftmassen vom nordatlantischen Flugkorridor die Messregion erreichen. Frische Flugzeugabgasfahnen, die durch kleinskalige Erhöhung der Stickoxidwerte und Partikelkonzentrationen identifiziert werden können, wurden nur sehr selten beobachtet. Nach CTM-Modellrechnungen für die Messkampagne POLINAT, die ebenfalls im nordatlantischen Flugkorridor (NAFC) durchgeführt wurde, ergeben sich folgende NO_x -Beiträge in der oberen Troposphäre für Oktober 1997 [Meijer et al., 2000]. Der größte Anteil wurde dem Luftverkehr zugeschrieben, mit 40-60% des gesamten NO_x -Gehaltes in 250 hPa. Bodenemissionen tragen ca. ein Drittel bei, während nur ein geringer NO_x -Anteil von 10-20% durch Blitzaktivitäten erzeugt wurde.

In Abbildung 4.8 sind NO_x/NO_y , NO_y/O_3 , O_3 und CO als Funktion des Abstandes von der Tropopause dargestellt, die gemäß der Kriterien für die chemische Tropopause (vgl. Kapitel 4.1) für jeden Flug einzeln festgelegt wurde. Wie zu erwarten, ist in Abbildung 4.8 oberhalb der Tropo-

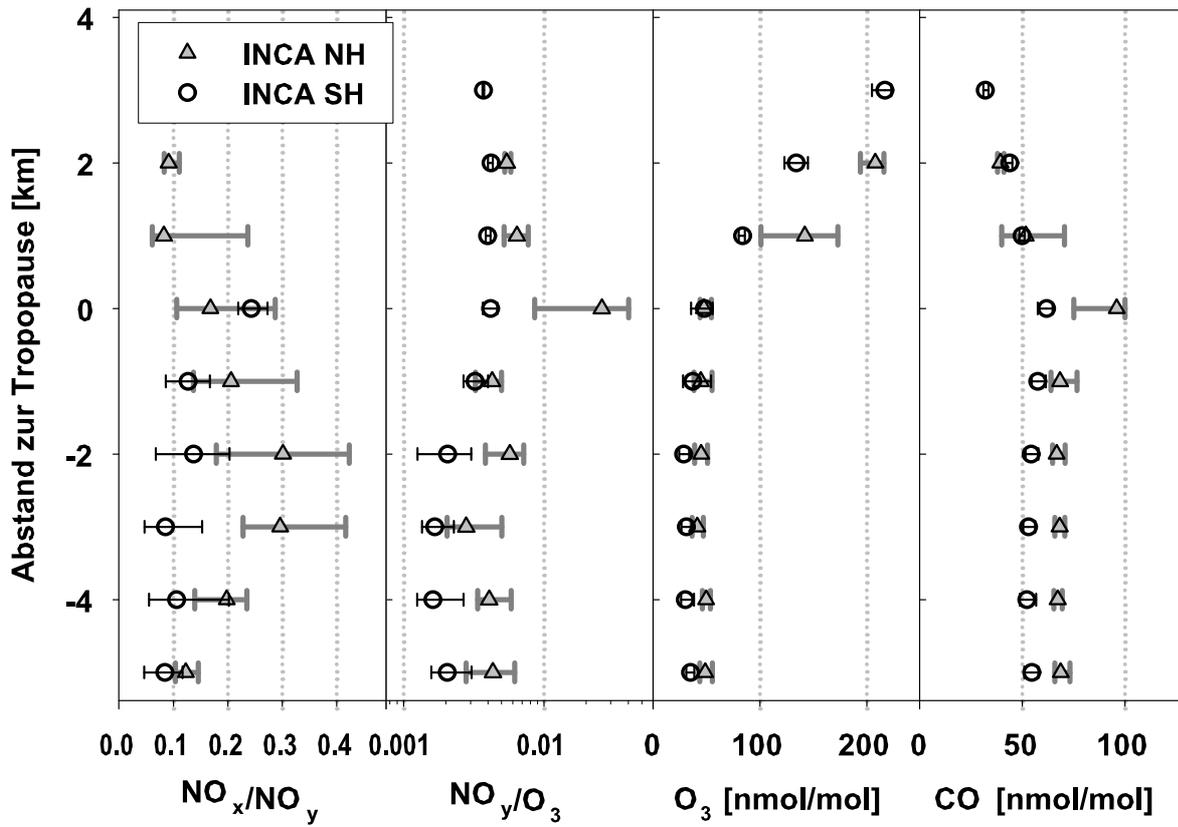


Abbildung 4.8: Spurengasprofile (INCA SH und NH) im Abstand zur Tropopause. Dargestellt sind Medianwerte und Quartile.

pause eine negative $\text{CO}-\text{O}_3$ -Korrelation zu erkennen. Als weiterer Indikator für stratosphärische Werte kann das NO_y zu O_3 -Verhältnis verwendet werden. Oberhalb der Tropopause bis zu 20 km ist dieses Verhältnis nahezu unabhängig von der Höhe und beträgt im Bereich der Extratropen zwischen 0.0025 und 0.004 [Murphy et al., 1993]. Während der INCA-Kampagne wurde in der unteren Stratosphäre NO_y/O_3 -Verhältnisse von etwa 0.004 gemessen, die mit den Werten der mittleren Breiten von Murphy et al. [1993] übereinstimmen. Das während der INCA-Kampagne signifikant höhere NO_y/O_3 -Verhältnis von 0.02 an der Tropopause der nördlichen Breiten kennzeichnet nicht-stratosphärische NO_y -Quellen wie z.B. Bodenemissionen, die durch Konvektion in die Tropopausenregion transportiert worden sind.

Die Korrelation von NO_y mit dem Grenzschichttracer CO weist ebenfalls auf konvektive Transportprozesse hin. Das Maximum der CO- und NO_y -Werte unterhalb der Tropopause verdeutlicht, dass die Tropopause wie eine Barriere für den vertikalen Transport der Schadstoffe wirkt. Es stellt sich die Frage, welchen Einfluß erhöhte konvektive Aktivitäten auf die mittleren Spurengaskonzentrationen über Prestwick hatten.

Bei der INCA-Kampagne in der Nordhemisphäre fallen vor allen bei den Stickoxidwerten die großen Differenzen zwischen Medianwerten und den oberen Quartilen bzw. den jeweiligen Mittel-

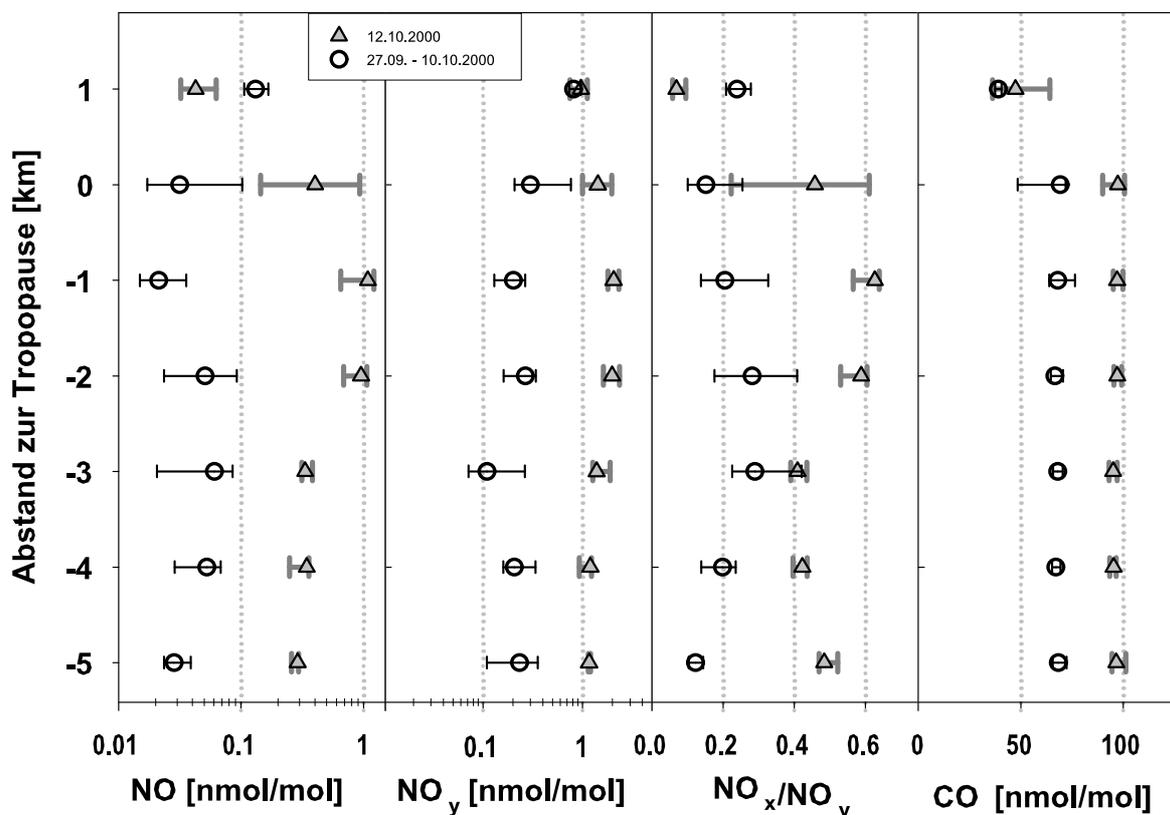


Abbildung 4.9: Spurengasprofil über Prestwick, Schottland (INCA NH) gemittelt über alle Flüge im Vergleich zu den ersten 7 Flügen (12.10.2000 ausgenommen). Dargestellt sind Medianwerte und Quartile.

werten ins Auge (siehe 4.1). Diese nichtsymmetrische Verteilung lässt sich auf außergewöhnlich hohe Konzentrationen zurückführen. Die beobachteten Maximalwerte könnten in Zusammenhang mit bestimmten synoptischen Bedingungen aufgetreten sein. Nach Untersuchung der einzelnen Flüge weisen insbesondere die beiden Flüge vom 12.10.2000 signifikant höhere Stickoxidwerte auf, die das Mittel der übrigen Flüge um mehr als das 3-10-fache übersteigen.

In Abbildung 4.9 sind die Mittelwerte und zugehörigen Standardabweichungen für die beiden Flüge vom 12.10.2000 im Vergleich zu den Medianwerten der übrigen Flüge dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Variabilität der Messdaten nach Ausschluss des 12.10.2000 deutlich abnimmt. Die hohen Spurengaskonzentrationen am 12.10.2000 ergeben sich aufgrund konvektiver Bedingungen innerhalb eines stabilen Tiefdruckgebietes, dessen Zentrum über Großbritannien lag (Bodenkarte). Die erhöhten Verhältnisse von NO_x/NO_y von 0,6 mol/mol unterstreichen, dass relativ frische Bodenemissionen von der belasteten Grenzschicht in die obere Troposphäre transportiert worden sind.

Höhere NO_x -Konzentrationen in der oberen Troposphäre im Vergleich zur mittleren Troposphäre wurden bereits bei früheren Messkampagnen als Charakteristik von kontinentalen Profilen festgestellt [Drummond et al., 1988; Ridley et al., 1994; Brunner et al., 1998; Ziereis et al., 2000]. Das

typische C-Profil mit hohen NO_x -Werten in der unteren und oberen Troposphäre und einem Minimum in der mittleren Troposphäre wird häufig aufgrund von Vertikaltransport über einem belasteten Gebiet beobachtet. Unter konvektiven Bedingungen wird das NO_x in die obere Troposphäre transportiert, wo geringere Temperaturen und Feuchtigkeit herrschen und seine Lebenszeit entsprechend länger ist. Dies führt zu einer Zunahme des Volumenmischungsverhältnisses in der oberen Troposphäre.

Bei den übrigen Flügen gelangten chemisch gealterte Luftmassen in die Messregion, wie das niedrige NO/NO_y -Verhältnis von < 0.3 in Abbildung 4.9 zeigt. Die Rückwärtstrajektorien dieser Luftmassen zeigen einen Aufwärtstransport über dem Meer oder einen Ferntransport von kontinentalen Spurengasemissionen und erklären das niedrige NO/NO_y -Verhältnis. Einige Trajektorien zeigen, dass Schadstoffe des nordamerikanischen Kontinents über den Aufwärtstransport in *warm conveyor belts* in die obere Troposphäre gelangt sind [Eckhardt et al., 2003] und anschließend in etwa 250 hPa nach Europa transportiert wurden. Wenn diese Luftmassen das INCA-Messgebiet nach etwa 5 Tagen erreichen, sind die reaktiven Stickoxide größtenteils aufoxidiert und geringe NO_x/NO_y -Verhältnisse von 0.2 können auftreten.

4.4 Vergleich mit früheren Messungen

4.4.1 Südliche mittlere Breiten

Im folgenden Abschnitt werden die INCA-Messdaten mit Datensätzen von früheren Messkampagnen verglichen. Jedoch gibt es nur sehr wenige Messdaten für die freie Troposphäre in 55°S und keine der Messkampagnen fand zur selben Jahreszeit wie die INCA-Kampagne statt. Außerdem hatten diese Kampagnen teilweise andere Zielsetzungen. So wurde die AAOE (Airborne Antarctic Ozone Experiment)-Kampagne durchgeführt, um den Ozonabbau in der unteren Stratosphäre bis 21 km Höhe zu untersuchen [Murphy et al., 1993]. Vertikalprofile von der Grenzschicht bis zur untersten Stratosphäre lieferten die beiden Kampagnen STRATOZ III (Juni 1984; [Drummond et al., 1988]) und TROPOZ II (Januar/Februar 1991; [Rohrer et al., 1997]). Ziel dieser Messkampagnen war es, einen Meridionalschnitt der Spurengasverteilung von etwa 67°N bis 60°S aufzunehmen. Dabei wurde Punta Arenas als südlichste Messbasis angefliegen. In Tabelle 4.1 sind je Kampagne Medianwerte und Mittelwerte mit den dazugehörigen Standardabweichungen sowohl für die mittlere (4–8 km) als auch für die obere Troposphäre (8 km-Tropopause) zusammengefasst.

Für STRATOZ III ergaben die insgesamt 2 Auf- bzw. Abstiege (17.–19. Juni 1984) für die mittlere und obere Troposphäre einen Mittelwert von 1 bzw. 9 pmol/mol NO. Diese Werte wurden mit einer Auflösung von 3 Minuten gemessen und liegen im Rahmen der Varianz der während INCA gemessenen Stickoxidkonzentrationen. Die Windanalysen für die STRATOZ III-Flugniveaus zeigten, dass die Luftmassen in den letzten 3 Tagen von Westen kamen (maritim) und frische Emissionen ausgeschlossen werden können.

In der Vergleichstabelle 4.1 fallen bei STRATOZ III die höheren CO-Konzentrationen von etwa 70

Tabelle 4.1: Mediankonzentrationen und Mittelwerte (Standardabweichung in Klammern) während INCA und ausgewählter Vergleichskampagnen für die mittlere (4-8 km) und obere Troposphäre (8 km - Tropopause).

Kampagne	Messbasis und Anzahl der Flüge	Messgebiet	Jahreszeit	NO		NO _y		O ₃		CO	
				pmol/mol		pmol/mol		nmol/mol		nmol/mol	
				Höhe, km							
4-8		>8		4-8		>8		4-8		>8	
INCA	Punta Arenas: 9	50°-60°S, 68°-84°W	Herbst	5 9(27)	9 17(24)	46 58(35)	76 90(60)	31 31(6)	32 33(10)	52 52(4)	57 57(5)
TROPOZ II	Punta Arenas: 1	50°-55°S, 68°-74°W	Sommer	22 24(27)	62 67(62)	176 186(36)	239 275(99)	37 36(7)	43 42(6)	41 44(11)	54 56(17)
STRATOZ III	Punta Arenas: 2	50°-60°S, 68°-84°W	Winter	4 [†] 1(9)	5 9(15)	-	-	24 26(7)	32 34(7)	71 68(6)	73 73(6)
AAOE	Punta Arenas: 9	~45°-60°S ~70°W	Winter/ Frühjahr	-	-	200-300 (~250)	250-350 (~250)	40 (10)	40-60 (15)	-	-
PEM-TROPICS B	Osterinseln: 2	20°-37°S, 106°-116°W	Herbst	5 7(4)	15 21(20)	65 [§] 90(52)	-	27 26(4)	26 27(6)	43 44(2)	45 45(5)

[†] measurements close to detection limit, [§] calculated by NO_x+HNO₃+PAN;

nmol/mol im Vergleich zu INCA (50-60 nmol/mol) auf. Bei den Messungen der AAOE-Kampagne über Punta Arenas (Airborne Antarctic Ozone Experiment im August-September 1987), die wie STRATOZ III im südhemisphärischen Winter stattfanden, sind die NO_y-Konzentrationen ebenfalls wesentlich höher als bei INCA. Die erhöhten CO- und NO_y-Konzentrationen im Vergleich zu INCA könnten durch mehrere Tage bis Wochen alte Waldbrandemissionen verursacht worden sein, die während der Trockenzeit in den südlichen Tropen ihr Maximum zwischen August und Oktober erreichen. Während des südhemisphärischen Winters konnte Ferntransport von Waldbrandemissionen aus Südamerika, Afrika und Australien sowohl mit Hilfe von CO-Satellitenbeobachtungen (Terra/MOPITT -Measurement of Pollution in the Troposphere) sowie bei Messkampagnen wie z.B. PEM Tropics A beobachtet werden. Untersuchungen an Bord der DC 8 während PEM-Tropics A im Winter 1996 konnten großräumige Abgasfahnen von Waldbränden bis zu 41.5° südliche Breite nachweisen [Vay et al., 1999].

Ein Einfluß durch Ferntransport von Waldbrandemissionen ist dagegen während der TROPOZII-Kampagne zu vernachlässigen, da in den südlichen Tropen Regenzeit war und Brände nahezu ausgeschlossen werden können. Obwohl TROPOZ II sowie INCA zu vergleichbaren Windbedingungen und Jahreszeit (Regenzeit in den südlichen Tropen) durchgeführt wurde, sind die bei TROPOZ II beobachteten NO- und NO_y-Werte wesentlich höher als bei INCA. Bei den TROPOZ II Messungen ist jedoch zu beachten, dass die Nachweisgrenze des eingesetzten NO-Messgerätes wesentlich höher liegt als bei dem bei INCA verwendeten Instrument. Rohrer (1997) ermittelte mit Hilfe von Nachtmessungen eine Nachweisgrenze von 50 pmol/mol (2 σ ; berechnet für eine Integrationszeit von 25 s). Aus diesem Grunde kann das NO-Signal bei Messungen nahe an der Nachweisgrenze wie über Punta Arenas nicht mehr signifikant vom Untergrundrauschen unter-

schieden werden und zu Fehlern beim Vergleich mit anderen NO-Messungen führen.

Als weiterer Vergleich für die Südhemisphäre sind in Tabelle 4.1 Daten der Osterinsel-Messflüge während der PEM-TROPICS B-Kampagne [Raper et al., 2001] aufgeführt. Die ausgewählten Vergleichsdaten stammen aus dem Gebiet von 20-37°S südlicher Breite und 106-116°W Länge. PEM-TROPICS-B wurde zur gleichen Jahreszeit wie die INCA-Kampagne in den Monaten März/April 1999 im Pazifischen Ozean durchgeführt. Die NO-Messungen erfolgten an Bord der NASA DC 8 mit der TP-LIF (two-photon laser-induced fluorescence) Messtechnik, die bei einer Auflösung von 1 Hz eine Nachweisgrenze von 0.2 pmol/mol besitzt und eine Messgenauigkeit von 6 bzw. 3 % bei 10 bzw. 50 pmol/mol aufweist [Sandholm, 2001]. Die niedrige Nachweisgrenze ergibt sich dadurch, dass die gemessene Fluoreszenz in einem Spektralbereich (190 nm) liegt, der frei von Hintergrundrauschen des verwendeten Lasers ist. Aus diesem Grunde eignet sich diese Messmethode für Beobachtungen in Reinluftgebieten. Während der PEM-Tropics Kampagne wurden ausschließlich maritime Luftmassen vermessen. Die geringen NO-Konzentrationen stimmen sehr gut mit den INCA-Beobachtungen überein.

4.4.2 Nordatlantischer Flugkorridor

In den vergangenen Jahren wurden mehrere Flugzeugmesskampagnen in den nördlichen mittleren Breiten durchgeführt, um Quellen und Senken von Ozon und seinen Vorläufern zu ermitteln. Mehrere Messungen fanden im Bereich des Nordatlantischen Flugkorridors (NAFC) statt, um u.a. den Einfluss von Flugzeugemissionen in der Tropopausenregion zu untersuchen. Als Beispiele sind zu nennen: SONEX (Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment) [Singh et al., 1999], POLINAT (Pollution From Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor) [Schumann et al., 2000] und NOXAR (Nitrogen Oxides and Ozone along Air Routes) [Brunner et al., 2001]. Die Ergebnisse dieser Kampagnen finden sich in Abbildung 4.7 und Tabelle 4.2.

Die SONEX-Kampagne wurde im Herbst 1997 mit Hilfe des Forschungsflugzeuges DC8 von Bangor, Maine (45°N, 68°W) und Shannon, Irland (52°N, 10°W) aus durchgeführt. Das Ziel dieses Forschungsprojektes war es, die Spurengasverteilung in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre mit unterschiedlichen Flugverkehrsaufkommen und hohem bzw. niedrigem kontinentalen Einfluß zu untersuchen [Thompson et al., 2000]. Thompson et al. [1999] wählte einen Grenzwert von $\text{NO}_x/\text{NO}_y > 0.5$ mol/mol und $\text{NO}_y > 0.5$ nmol/mol, um zwischen Konvektion über Land und offenem Meer bzw. Hintergrundkonzentrationen unterscheiden zu können. Die SONEX-Medianwerte für die obere Troposphäre (8-12 km) betragen nach Jaegle et al. [2000] für kontinental beeinflusste Luftmassen 593 bzw. 880 pmol/mol für NO_x bzw. NO_y . Das entspricht ungefähr dem 6 bzw. 2.5-fachen der SONEX- Hintergrundkonzentrationen und trat bei 6% der Messungen auf. In Tabelle 4.2 sind die Hintergrundkonzentrationen der SONEX-Kampagne aufgeführt [Emmons, 2000]. Die SONEX-Beobachtungen stimmen recht gut mit dem INCA-Datensatz überein. NO_x/NO_y -Verhältnisse > 0.5 traten während INCA bei 12 % des Gesamtdatensatzes bzw. bei 6 % der NO_x -Messdaten auf. Der relativ große Anteil der INCA-Daten erklärt sich daraus, dass am Tag der stärksten Konvektion (12.10.2000) zwei Flüge stattfanden.

Tabelle 4.2: Mediankonzentrationen und Mittelwerte (Standardabweichungen in Klammern) von ausgewählten Messkampagnen, die wie INCA im Herbst stattfanden, für die mittlere (4 -8 km) und obere Troposphäre (8km - Tropopause).

Kampagne	Messbasis und Anzahl der Flüge	Messgebiet	NO		NO _y		O ₃		CO	
			pmol/mol		pmol/mol		nmol/mol		nmol/mol	
			Höhe, km							
			4-8	>8	4-8	>8	4-8	>8	4-8	>8
INCA	Prestwick: 9	54°-61°N 9°W-4°E	25 96(234)	41 91(140)	357 760(860)	225 327(364)	46 47(8)	46 48(12)	74 79(14)	68 71(9)
POLINAT 2	Shannon: 14	49°-61°N, 5-15°W	11 14(11)	55 95(114)	241 243(14)	345 378(132)	50 52(12)	58 61(18)	74 73(11)	80 85(9)
SONEX	Shannon: 14	50°-60°N 5-15°W	18 19	30-98 38-108	235 240	240-265 330	48 45	46 55	80 81	75 75
NOXAR 1995	Zürich: 82	50°-60°N 10°W-8°E	-	80 131(194)	-	92 [§] 152(223)	-	53 54(13)	-	-

[§] NO_x

In Abbildung 4.7 sowie Tabelle 4.1 wurden die Medianwerte der POLINAT 2 -Kampagne (19.9.-23.10.1997) hinzugefügt. Die POLINAT 2-Messungen wurden mit SONEX über dem östlichen Nordatlantik so koordiniert, daß der gesamte Nordatlantische Flugkorridor zwischen 30 °N und 60 °N abgedeckt werden konnte. Wie bei SONEX wurden Beobachtungen, die Abgasfahnen aus Flugzeugen zugeordnet werden konnten, aus dem POLINAT 2-Datensatz aussortiert. Da POLINAT 2 in Shannon, Irland, im Osten des NAFC und ebenfalls im Herbst stattfand, eignet sich diese Kampagne sehr gut zum Vergleich mit dem Prestwickdatensatz. Die Medianwerte von NO und NO_x zeigen wie bei INCA ein C-Profil [Ziereis et al., 2000]. Die Konzentrationsbereiche von NO_x und NO_y der beiden Kampagnen sind gut vergleichbar (siehe 25 %- und 75 %-Perzentile in Abbildung 4.7). Ziereis et al. [2000] gibt in der oberen Troposphäre ein mittleres NO_x/NO_y-Verhältnis von 0.25 an. Dies stimmt gut mit dem bei INCA gemessenen Wertebereich von 0.2-0.3 überein, wobei stark kontinental beeinflusste Luftmassen mit Verhältnissen >0.5 nicht berücksichtigt wurden. Die CO Median- und Mittelwerte stimmen insbesondere in der mittleren Troposphäre sehr gut überein. Geringe Abweichungen sind lediglich in der oberen Troposphäre zu finden. Während die O₃-Werte der beiden Kampagnen in der mittleren Troposphäre gut übereinstimmen, sind in der oberen Troposphäre um 12 nmol/mol höhere Konzentrationen als bei INCA zu verzeichnen. Die vertikalen Ozonprofile, die während POLINAT 2 gemessen wurden, zeigen zwischen 9 und 11 km eine starke O₃-Zunahme. Da die meisten Daten der POLINAT 2 Kampagne in 11 km, d. h. nahe der Tropopause gewonnen wurden, kann ein Einfluss von O₃-reichen stratosphärischen Luftmassen nicht ausgeschlossen werden.

Neben POLINAT 2 und SONEX, bei denen je 14 Flüge durchgeführt wurden, umfasste das NOXAR (*Measurement of Nitrogen OXide and ozone along Air Routes* [Brunner et al., 2001]) 1995 -Projekt einen wesentlich größeren Datensatz mit insgesamt 82 Flügen. Im Rahmen des NOXAR-Projektes wurden kontinuierliche Messungen von NO, NO₂ und O₃ in einem Linienflugzeug der Swissair (Boeing 747) durchgeführt. Während des Messzeitraumes von Mai 1995 - Mai 1996 konnte entlang

der Standardflugrouten zwischen der Schweiz und den USA ein repräsentativer Datensatz für den NAFC gewonnen werden. In Tabelle 4.2 sind Median- und Mittelwerte für das östliche Nordatlantikgebiet angegeben. Stratosphärische Werte wurden durch den O_3 -Grenzwert 100 nmol/mol ausgeschlossen. Die NOXAR-Ergebnisse stimmen mit dem mittleren INCA- O_3 -Konzentrationen innerhalb der statistischen Varianz (1σ) überein. Die NO - und NO_x -Konzentrationen zeigen wie bei INCA relativ hohe Werte in der oberen Troposphäre (siehe Abbildung 4.7). Brunner [1998] führt die NO_x -Erhöhung unterhalb der Tropopause über dem Nordatlantik auf vermehrte Aktivitäten von Zyklonen und Konvektion im Herbst zurück. Abschließend kann über den Vergleich mit früheren Messkampagnen gesagt werden, dass im Rahmen der INCA-Kampagne ein repräsentativer Wert für die Herbstzeit im Bereich des NAFC ermittelt wurde.

4.5 Berechnung der Netto-Ozonproduktionsrate

Im folgenden soll die Netto-Ozonproduktion durch die Ermittlung der Ozonproduktions- und Abauraten für die mittlere und obere Troposphäre abgeschätzt werden. Da ausschließlich NO , O_3 , H_2O und CO gemessen wurden, müssen die übrigen Parameter, die den Ozonhaushalt beeinflussen, aus anderen Beobachtungsdaten oder Modellierungen abgeschätzt werden. Wie in Kapitel 2.1.3 bereits dargestellt kann die zeitliche Änderung der Ozonkonzentration in einem Luftvolumen durch Gleichung 4.1 beschrieben werden:

$$\frac{\delta[O_3]}{\delta t} = P - Z + T - D \quad (4.1)$$

Die Netto-Ozonproduktionsrate setzt sich aus der Produktion P , den chemischen Verlusten $Z = f(O_3)$ und der Änderung der Flüsse durch ein Luftvolumen (T und D) zusammen. Ozonabbau durch trockene Deposition (D), der vor allem am Boden durch das hohe Angebot an Reaktionsflächen (Oberflächen von Blättern, Boden usw.) von Bedeutung ist [Fabian, 1973], kann in der mittleren und oberen Troposphäre vernachlässigt werden. Nasse Deposition wird im folgenden ebenfalls ausgeschlossen, da die Löslichkeit von O_3 in Wasser sehr gering ist [Lelieveld und Crutzen, 1991]. Der Netto-Transport von O_3 (T) in die betrachtete Volumeneinheit wird im folgenden ebenfalls vernachlässigt. Dieser Term macht in den nördlichen mittleren Breiten im Frühjahr etwa 20 % bis 50 % von der Netto-Ozonproduktion aus [Emmons et al., 2003a]. Für die südlichen mittleren Breiten, wo die Ozonproduktionsraten geringer sind, können z.B. vertikale Flüsse aus der Stratosphäre von der gleichen Größenordnung wie die chemische Ozonproduktion P sein. Ein stratosphärischer Einfluss kann für die folgenden Berechnungen aufgrund der Klassifizierung in troposphärische und stratosphärische Luftmassen ausgeschlossen werden.

Im folgenden werden ausschließlich die chemischen O_3 -Produktions- und Verlustterme (P und Z) berücksichtigt. Die Differenz von P und Z ist die chemische Netto-Ozonproduktionsrate, welche die Ozonänderung aufgrund der ratenbegrenzenden Reaktionen beschreibt (vgl. Gleichungen 4.2 und 4.3). Die chemische in situ Ozonbildung P wird durch die NO -Oxidation durch HO_2 - und Kohlenwasserstoffradikale bestimmt, wobei den größten Anteil die Oxidation von NO durch

HO₂ ausmacht (vgl. Gleichung 2.8). Diese Reaktion liefert nach [Liu et al., 1983] in marin geprägten Luftmassen mit geringen NO_x-Konzentrationen von 10 pmol/mol einen Beitrag von 75%. Der restliche Anteil wird durch die Reaktion mit Kohlenwasserstoffradikalen erzeugt mit CH₃O₂ als Hauptreaktand (vgl. Gleichung 2.21). Für die freie Troposphäre der mittleren nördlichen Breiten ergaben MOZART-Modellrechnungen für die CH₃O₂ + NO Reaktion einen Anteil von etwa 20% [Emmons et al., 2003a]. Da die Konzentrationen von höheren Kohlenwasserstoffen in der oberen Troposphäre gering sind, ist sie für die Ozonproduktion kaum bedeutsam [Ehhalt und Rohrer, 1995]. Insbesondere in unbelasteten Gebieten wie über Punta Arenas können die Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen RO₂ vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung ergibt folgende Gleichung für den Produktionsterm P*:

$$P^* = k_{HO_2+NO}[HO_2][NO] \quad (4.2)$$

Der O₃-Abbau hängt zum einen von den Konzentrationen der HO_x-Radikale und zum anderen von der Ozonphotolysefrequenz und dem Wasserdampfgehalt ab (vgl. Kapitel 2.1.3) und kann in folgender Gleichung zusammengefasst werden:

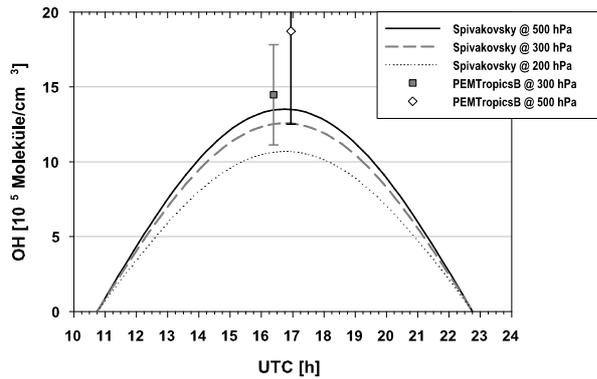
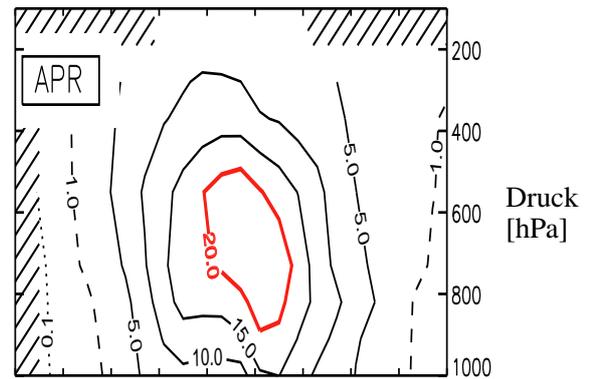
$$Z = k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_3] + k_{OH+O_3}[OH][O_3] + \frac{k_{O^1D+H_2O}[H_2O]J_{O_3}[O_3]}{k_{O^1D+M}[M] + k_{O^1D+H_2O}[H_2O]} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung dieser Gleichungen 4.2 und 4.3 werden neben den Konzentrationen der bedeutenden Reaktanden die Photolysefrequenz J_{O₃} und die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten benötigt. Letztere wurden aus der aktuellen JPL-Veröffentlichung von Sander et al. [2003] entnommen und sind im Anhang B aufgeführt. Die Photodissoziation von O₃ zu O(¹D) wurde mit Hilfe des Photolysemodells STAR (System for Transfer of Atmospheric Radiation von Ruggaber [1994]) in Abhängigkeit von der Zeit, geographischen Breite, Länge und Höhe berechnet.

Des Weiteren sind die so genannten HO_x-Oxidationszyklen für die Berechnung der Netto-Ozonproduktion von Bedeutung. Da die HO_x-Chemie mit dem gemessenen Datensatz nicht vollständig berechnet werden kann, werden im folgenden die OH-Konzentrationen durch Interpolation von Modelldaten berechnet. Hierfür werden monatlich und zonal gemittelte OH-Konzentrationen für April bzw. Oktober verwendet, die von einem photochemischen 3-D-Modell von Spivakovsky et al. [2000] berechnet wurden. Der Vorteil dieses CTMs besteht darin, dass als Grundlage für die Modellsimulationen atmosphärische Beobachtungen dienen. Durch die Verwendung von Klimatologien von OH-Vorläufer wie O₃, CO, NO_x und Kohlenwasserstoffe sowie meteorologischen Variablen können Unsicherheiten in Emissionen und Transportprozessen minimiert werden.

Für die vertikalen NO-Profile der Nordhemisphäre wurde die NO-Zusammenstellung von Bradshaw et al. [2000] und Messungen von Drummond et al. [1988] und Rohrer et al. [1997] verwendet. Anhand dieser Datensätze ermittelte Spivakovsky et al. [2000] für die mittlere Troposphäre NO-Werte im Bereich zwischen 10-40 pmol/mol und für die obere Troposphäre ein NO-Konzentrationsbereich zwischen 10 und 150 pmol/mol. Diese Konzentrationsbereiche stehen in Übereinstimmung mit den NO-Werten, die während der INCA-Prestwickkampagne gewonnen wurden.

a) OH-Tagesgang @ 52°S am 31.03.2000

c) Zonales OH-Mittel [10^5 Moleküle/cm³]

b) OH-Tagesgang @ 52°N am 29.09.2000

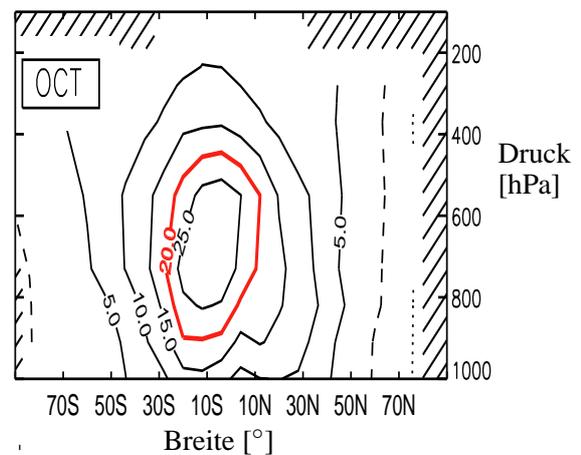
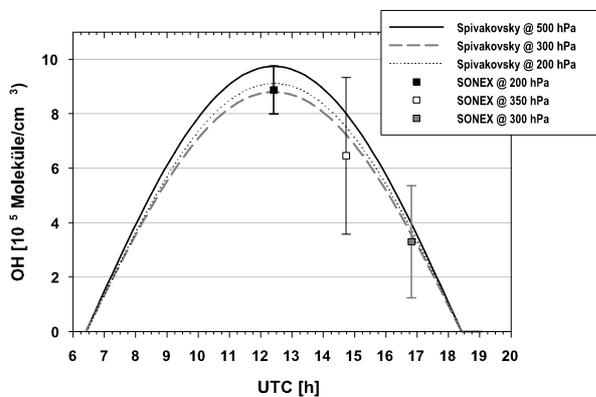


Abbildung 4.10: a) Berechneter Tagesgang vom 31.03.2000 aus den zonalen OH-Aprilmittel bei 200, 300 und 500 hPa (mit 4.0 , 4.2 und $5.1 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³ nach Spivakovsky et al. [2000]) und OH-Mittelwerte und Standardabweichungen der PEM-Tropics B Messungen bei vergleichbaren SZA

b) Berechneter Tagesgang vom 29.09.2000 aus dem zonalen Oktobermittel bei 200- 500 hPa (mit 2.9 , 2.8 und $3.2 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³) und OH- Mittelwerte und Standardabweichungen der SONE X-Messungen bei vergleichbaren SZA. c) Zonales OH-Monatsmittel (April bzw. Oktober) nach Spivakovsky et al. [2000].

Als Grundlage für die NO_x- Profile der südlichen mittleren Breiten dienten Beobachtungen über dem Ozean zwischen 30°N und 35°S (z.B. PEM-Tropics [Bradshaw et al., 2000]). Das aus mehreren Kampagnen gemittelte Profil weist für den Höhenbereich zwischen 5 und 10 km NO-Konzentrationen zwischen 20 und 50 pmol/mol auf. Während dieses Standardprofil für die südlichen mittleren Breiten gut mit dem gemessenen Konzentrationsbereich während INCA vergleichbar ist, ergab ein Vergleich mit dem TROPOZ II-Datensatz Abweichungen bis zu einem Faktor 3 [Spivakovsky et al., 2000]. Die CO-Profile nach Spivakovsky et al. [2000] mit Werten zwischen 50 und 60 nmol/mol sind ebenfalls gut mit den INCA-Messungen über Punta Arenas vergleichbar.

Abbildung 4.10 c) stellt die zonal über einen Monat gemittelte OH-Verteilung nach Spivakovsky et al. [2000] dar. Die höchsten OH-Konzentrationen befinden sich in den Tropen, da hier die Photolyse von O₃ am effektivsten ist. Aufgrund der geringeren Sonneneinstrahlung ist deutlich eine Abnahme der OH-Konzentrationen bei höheren Breiten zu erkennen. Das zonale OH-Mittel über

52°S für den Monat April wurde für die Berechnungen über Punta Arenas verwendet. Um den OH-Tagesgang zu simulieren, wurden die Konzentrationen mit folgender Sinusfunktion berechnet:

$$OH(t) = [OH_{Tagesmittel}] * \Pi * \sin(2.0 * \Pi / 86400 * (t_{Sonnenaufgang})) \text{ mit } t = \text{UTC[s]} \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.10 a) ist der OH-Tagesgang für die Fallstudie vom 31.03.2000 in Abhängigkeit von der Druckfläche dargestellt. Da die OH-Produktion zum großen Teil über die Photolyse von O₃ verläuft, folgt die OH-Konzentration dem Sonnenstand mit einem Maximum bei Sonnenhöchststand. Nach Sonnenuntergang wird OH sehr schnell über verschiedene Prozesse abgebaut und ist während der Nacht nahezu nicht vorhanden, da keine Produktion mehr stattfindet. Die in Abhängigkeit vom solaren Zenithwinkel (SZA) berechneten OH-Werte wurden mit den Messungen der PEM-Tropics B Kampagne verglichen. Diese Messungen sind die einzigen in der südlichen Hemisphäre und stellen zur Zeit den umfassendsten in-situ-Messdatensatz von OH dar [Tan et al., 2001]. Der PEM-Tropics B Mittelwert bei 300 hPa und vergleichbaren Zenithwinkel stimmt im Rahmen der Standardabweichungen gut mit dem Tagesmaximum (SZA ≈ 54°) des zonalen Mittelwertes von Spivakovsky et al. [2000] überein. Die hohe Schwankungsbreite des Wertes bei 500 hPa zeigt, wie variabel diese Messgröße ist. Für die berechneten globalen OH-Werte gibt Spivakovsky et al. [2000] einen Gesamtfehler bis zu 20-30% an.

Für die Herbstkampagne in den nördlichen Breiten wurden die OH-Mittelwerte des Monats Oktober von Spivakovsky et al. [2000] herangezogen. Abbildung 4.10 b) zeigt die für den 29.09.2000 berechneten OH-Tagesgang. Die während der SONEX-Kampagne beobachteten OH-Mittelwerte [Faloona et al., 2000] von verschiedenen solaren Zenithwinkeln bestätigen, daß im Rahmen der Variabilität der OH-Tagesgang gut wiedergegeben wird. Das zonale Mittel für 52°N ist also mit OH-Messungen in der Nähe des Nordatlantischen Flugkorridors vergleichbar. Da die ausgewählten Messflüge der INCA-Kampagne zur Mittagszeit stattfanden wird jeweils das OH-Tagesmaximum zur Berechnung der HO₂-Konzentrationen verwendet.

In der oberen Troposphäre kann in guter Näherung das OH zu HO₂-Verhältnis mit Hilfe der bestimmenden OH-Verlust- bzw. Produktionsreaktionen beschrieben werden [Brasseur und Solomon, 1986; Ehhalt und Rohrer, 1995; Faloona et al., 2000; Folkins und Chatfield, 2000]:

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} \approx \frac{k_{OH+CO}[CO] + k_{OH+O_3}[O_3]}{k_{HO_2+NO}[NO] + k_{HO_2+O_3}[O_3]} \quad (4.5)$$

In der mittleren und oberen Troposphäre bestimmen die NO- und CO-Reaktionen das HO₂/OH-Verhältnis [Brune et al., 1998]. Da NO wesentlich variabler ist als CO, hat die NO-Konzentration den größten Einfluß auf das HO₂/OH-Verhältnis. Für Punta Arenas ergaben sich am 31.03.00 HO₂-Werte, die um mehr als das 100-fache der OH-Teilchenzahldichte betragen. Diese Werte sind vergleichbar mit Messungen von Brune et al. [1998] während der SUCCESS-Kampagne, die in Luftmassen mit geringen NO_x-Konzentrationen von unter 20 pmol/mol HO₂/OH-Verhältnisse zwischen 80 und 150 nachwies. Im Gegensatz dazu ergaben sich bei hohen NO_x-Konzentrationen >100 pmol/mol wesentlich niedrigere Verhältnisse unterhalb von 20 [Brune et al., 1998]. Die

Berechnungen des HO_2/OH -Verhältnis für die INCA-Kampagne über Prestwick am 29.09.2000 ergaben in der Höhe von 9 km einen vergleichbar niedrigen Wert von 12.

Für die Berechnung der Ozonproduktionsrate über Punta Arenas zwischen 6 und 10 km Höhe wurde der Abstieg um 16:30 UTC (12:30 Lokalzeit) am 31.03.2000 gewählt. O_3 -, NO -, CO - und H_2O -Medianwerte wurden für 1 km Intervalle berechnet. Die J_{O_3} Photolyserfrequenzen beziehen sich auf 60° solarer Zenithwinkel. Für die OH-Konzentrationen wurden die maximalen Tageskonzentrationen angenommen. Die Ergebnisse für die Netto-Ozonproduktionsrate sind in Abbildung 4.11 a) dargestellt. In der mittleren Troposphäre sind die NO -Konzentrationen so gering, dass sich ein Netto-Ozonverlust ergibt. Die kritische NO -Konzentration für den Übergang vom Ozonabbau zur Ozonbildung liegt in der Höhe von 6 bzw. 7 km bei ca. 5 pmol/mol NO . Da die beobachteten Konzentrationen zwischen 3 und 4 pmol/mol lagen, führen geringe NO -Erhöhungen von wenigen pmol/mol zu einem Übergang zur Ozonproduktion. In der oberen Troposphäre liegen die beobachteten NO -Konzentrationen über der kritischen NO -Konzentration und es ergibt sich eine Ozonproduktion.

Die vier einzelnen Ozonproduktions bzw. -zerstörungsterme sind in Abbildung 4.11 b) dargestellt. Der $\text{NO} + \text{HO}_2$ Term beträgt zwischen $0.75\text{-}1.0 \cdot 10^5$ (Ozonmoleküle/ cm^3)/s. Erst oberhalb von 8 km ist die Ozonproduktion signifikant größer als die Summe der Verlustterme. Der Ozonabbau nimmt mit der Höhe ab, da ein geringerer Druck und geringere Temperaturen zu sinkenden Reaktionsraten führen und oberhalb der kritischen NO -Konzentration HO_2 nicht mehr O_3 sondern NO oxidiert. Bei dem Ozonproduktionsterm $\text{NO} + \text{HO}_2$ nimmt zwar die NO -Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient mit der Höhe zu, aber die HO_2 -Konzentration nimmt nahe der Tropopause ab. Die Reaktion $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ macht den größten Anteil der Ozonzerstörung

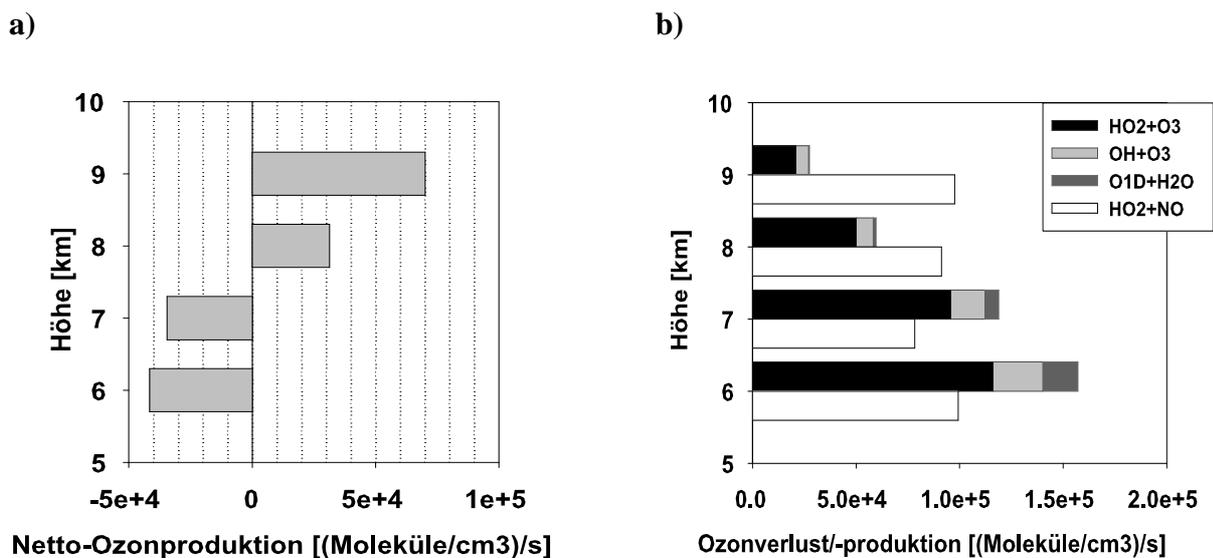


Abbildung 4.11: a) Berechnete Netto-Ozonproduktionsraten über Punta Arenas am 31.03.2000

b) Beiträge der einzelnen Reaktionen zum Ozonverlust- bzw. -produktion.

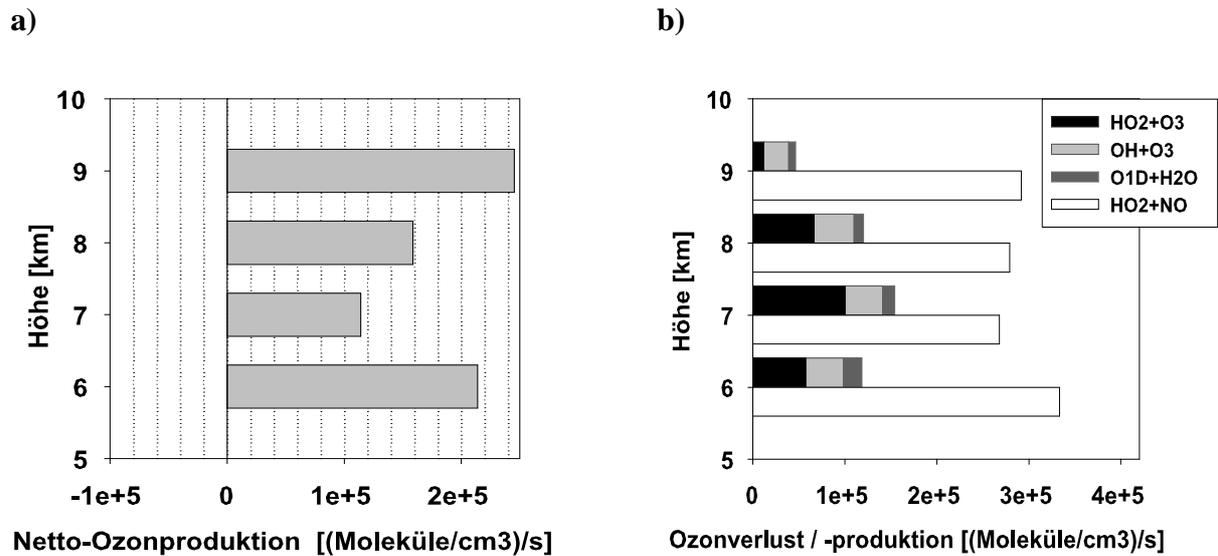


Abbildung 4.12: a) Berechnete Netto-Ozonproduktionsraten über Prestwick am 29.09.2000

b) Beiträge der einzelnen Reaktionen zum Ozonverlust- bzw. -produktion.

aus. Solange die kritische NO-Konzentration unterschritten ist, reicht allein dieser Term aus, um netto eine Ozonzerstörung zu erhalten. Der Anteil des Ozonabbaus durch OH ist wesentlich geringer und erzeugt in einer Höhe von 6 km lediglich $2 \cdot 10^4$ (Ozonmoleküle/cm³)/s. Die Reaktion von Wasserdampf mit O¹D kann vor allem nahe der Tropopause vernachlässigt werden, da die Wasserdampfkonzentration exponentiell mit der Höhe abfällt.

Für die Nordhemisphäre wurde anhand des Messfluges am 29.09.2000 über Prestwick die Netto-Ozonproduktionsrate berechnet (siehe Abbildung 4.12). Die Ergebnisse beziehen sich auf solaren Zenithwinkel von 60°, um einen Vergleich mit dem südhemisphärischen Datensatz zu ermöglichen. Für die obere und mittlere Troposphäre wurden Netto-Ozonproduktionsraten zwischen $1 \cdot 10^5$ und $2.4 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³ bzw. 0.03-0.1 (nmol/mol)/h berechnet. Da die chemischen Ozonbildungsreaktionen durch Peroxyradikale aus dem Abbau von Kohlenwasserstoffen nicht berücksichtigt wurden, sind höhere Ozonbildungsraten als hier berechnet zu erwarten.

Während die Ozonverlustterme etwa dieselbe Größenordnung wie in Punta Arenas aufweisen, ist der Ozonproduktionsterm durch die NO + HO₂ Reaktion um etwa das dreifache größer als in Punta Arenas. Die Summe der Ozonverlustterme beträgt im Vergleich zur Ozonproduktion in der Regel weniger als die Hälfte. Die bestimmenden Reaktionen sind hier HO₂ + O₃ und OH + O₃. Der kritische NO-Grenzwert von ca. 20 pmol/mol wird in Prestwick sowohl in der mittleren als auch oberen Troposphäre weit überschritten. Dies zeigt, dass während der Prestwickkampagne NO_x-Quellen der oberen Troposphäre wie der Flugverkehr sowie der Aufwärtstransport von Ozonvorläufern aus der Grenzschicht für den Ozonhaushalt von großer Bedeutung sind. Für die mittlere Troposphäre gilt, dass ohne die genannten Quellen nicht genügend Ozonvorläufer zur Ozonbildung zur Verfügung stehen würden, so dass Netto-Ozonproduktionsraten nahe Null zu erwarten wären.

Kapitel 5

Meridionalverteilung

Kapitel 5 behandelt die meridionale Spurengasverteilung in der oberen Troposphäre, die während des Transfers von Oberpfaffenhofen nach Punta Arenas und zurück gemessen wurde. Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Extratropen über Europa und Südamerika behandelt wurden, wird im folgenden die Diskussion auf Nordamerika, die südamerikanischen Tropen und Westafrika erweitert. Als Schwerpunktthema wurde die Spurengasverteilung in den südamerikanischen Tropen gewählt. Hier stehen konvektive Prozesse in Verbindung mit Blitzen im Mittelpunkt. Die Fragestellung, ob Brandemissionen aus Westafrika einen Einfluss auf die INCA-Messungen in den südamerikanischen Tropen hatten, behandelt das Kapitel 5.3.4.1.

In den einzelnen Unterkapiteln werden zunächst meteorologische Aspekte beschrieben. Hierbei wird vorzugsweise auf großräumige Strömungen eingegangen. Für ausgesuchte Flugabschnitte wird die Herkunft der Luftmassen anhand von Trajektorienanalysen eingehend erläutert. Anschließend werden die INCA-Messergebnisse mit früheren Messkampagnen und Modellergebnissen verglichen. Dabei wird besonders auf die Messdaten der Flugzeugmesskampagne TROPOZ II [Rohrer et al., 1997] eingegangen, da diese Meridionalkampagne eine ähnliche Streckenführung wie bei INCA hatte (vgl. Abbildung 5.1) und vergleichbare synoptische Bedingungen über den südamerikanischen Tropen vorlagen.

5.1 Überblick über die Herkunft der Luftmassen

5.1.1 Meteorologie

Im Rahmen der INCA-Kampagne wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, Transferflüge von Oberpfaffenhofen nach Punta Arenas und zurück durchgeführt. Die Transferflüge werden getrennt für den Hin- und Rücktransfer diskutiert. Diese Flugabschnitte lagen etwa 4 Wochen auseinander und folgten verschiedenen Flugrouten. Abbildung 5.1 zeigt typische Trajektorien entlang der INCA-Flugrouten, um die Herkunft der Luftmassen zu veranschaulichen.

Während der meridionalen Transferflüge wurden die Luftmassen von verschiedenen großräumigen Zirkulationssystemen (siehe Kapitel 2.2), wie z.B. der Westwindzirkulation der Extratropen, be-

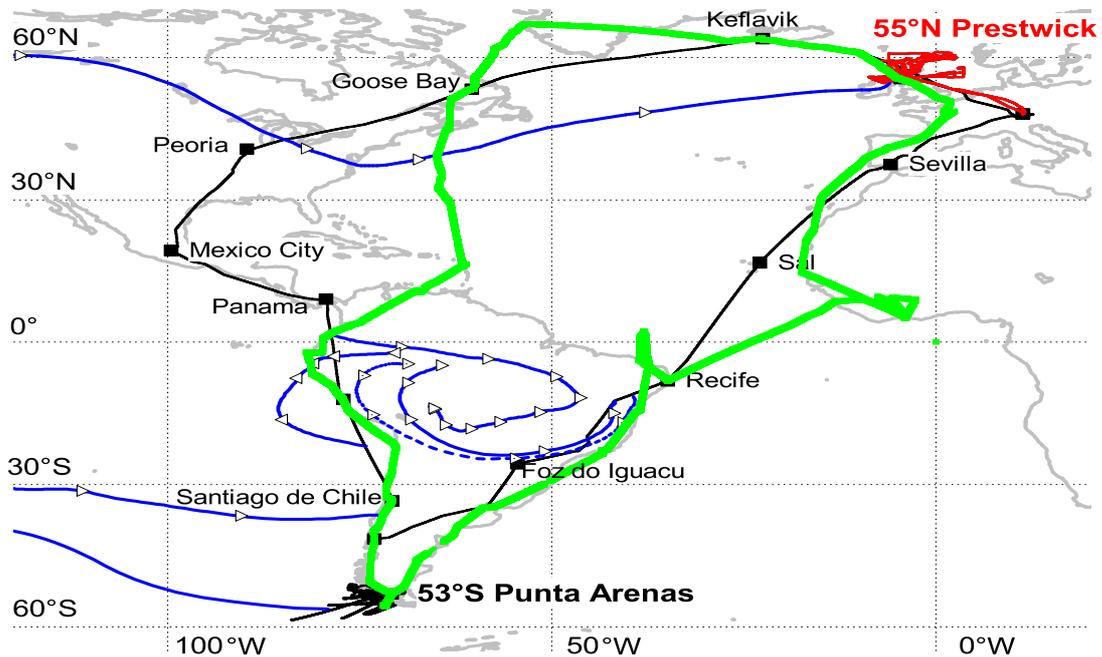


Abbildung 5.1: Flugrouten der INCA- (schwarz) und TROPOZII- (grün)-Kampagne einschließlich ausgewählter Trajektorien (blau-die Symbole zeigen den Zeitschritt von jeweils 1 Tag an).

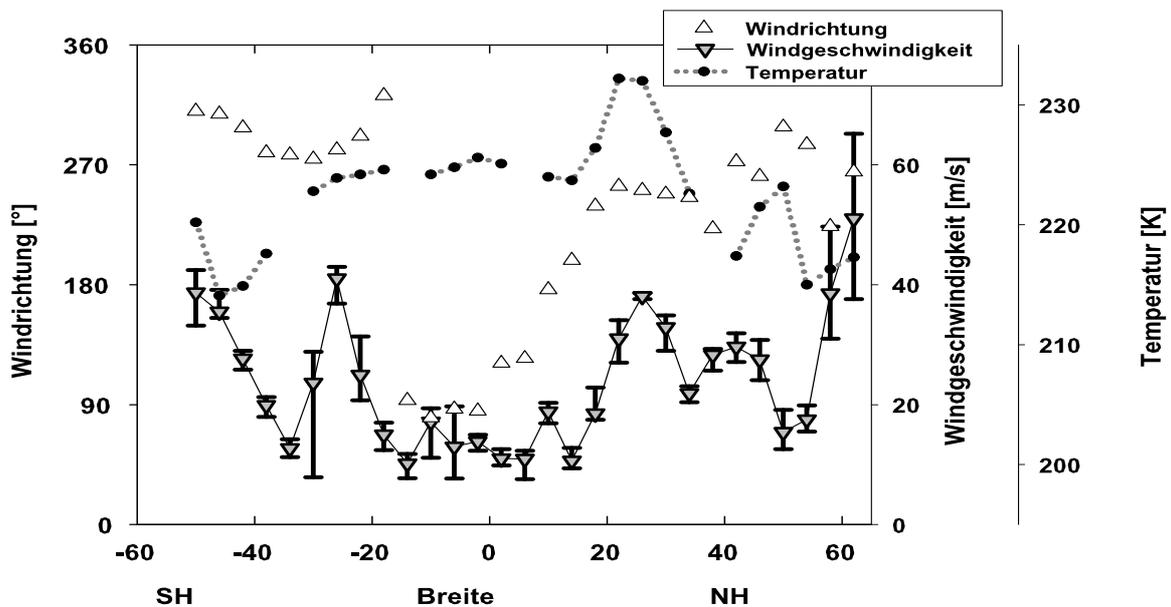


Abbildung 5.2: Windgeschwindigkeit/-richtung und Temperatur (static air temperature) in Abhängigkeit von der geographischen Breite (>7 km bis maximale Reiseflughöhe). Dargestellt sind Medianwerte über 4° Breite mit den dazugehörigen 25 % bzw. 75 % Perzentilwerten.

einflusst. Abbildung 5.2 zeigt am Beispiel des Hintransfers die meteorologischen Parameter Windgeschwindigkeit, -richtung und Temperatur als Medianwerte über 4° Breitenintervalle. Eine erste Einteilung zwischen kälteren/warmen bzw. polaren/tropischen Luftmassen wird anhand der Strahlströme vorgenommen, welche in Abbildung 5.2 an den Windgeschwindigkeitsmaxima in Reise-flughöhe zu erkennen sind. Die Positionen der Subtropenstrahlströme sind deutlich bei etwa 26°N bzw. $^\circ\text{S}$ mit Windgeschwindigkeiten von 39 bzw. 41 m/s zu erkennen. Diese Windgeschwindigkeitszunahme in der Höhe ist eine Folge davon, dass die Troposphäre in den höheren Breiten kälter ist als in den niederen Breiten. Die stärksten Temperaturgradienten wurden an der Grenze von tropischer Warmluft zu den kühleren Subtropen bei $24\text{-}26^\circ\text{N}$ und $30\text{-}38^\circ\text{S}$ beobachtet. Im Bereich des Polarfrontjets ($\approx 60^\circ\text{N}$ bzw. $^\circ\text{S}$) ist eine weitere Zunahme der Windgeschwindigkeiten festzustellen (vgl. Kapitel 4.2).

Im außertropischen Bereich bestimmt überwiegend die Westwinddrift die Luftzirkulation der jeweiligen Hemisphäre (Windrichtung $=270 \pm 50^\circ$). Der Einfluss der Westwindzirkulation wird nach Süden ab etwa 26°N von der Antipassatzirkulation aus südwestlicher Richtung abgelöst (vgl. Kapitel 2.2). Während des Fluges entlang der südamerikanischen Westküste stammten die Luftmassen vom Kontinent vorwiegend aus östlicher Richtung ($\approx 90^\circ$), mit niedrigen Windgeschwindigkeiten zwischen 8 und 12 m/s.

5.1.2 Meridionale Spurengasverteilung

Im Rahmen des Vergleichs der Punta-Arenas- und Prestwick-Kampagne (vgl. Kapitel 4) konnte ein systematischer Unterschied in der anthropogenen Belastung der Luftmassen nachgewiesen werden. Ein deutlicher Konzentrationsgradient zwischen nordhemisphärischen und südhemisphärischen mittleren Breiten ist auch während der Meridionalmessungen zu erwarten. Dies wird im folgenden am Beispiel des Transfers in die Südhemisphäre gezeigt.

Die Spurengasmessungen von NO , NO_y , CO und O_3 sind als Medianwerte und Quartile (für jeweils 4° -Intervalle) für die obere Troposphäre (7 km bis Tropopause) in Abbildung 5.3 zusammengestellt. Wie zu erwarten sind die Konzentrationen von CO und NO_y in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre signifikant höher - im Mittel um den Faktor zwei beziehungsweise fünf - als im vergleichbaren Bereich der Südhemisphäre. Bei Betrachtung des Meridionalschnitts (65°N bis 54°S) fallen außerdem die erhöhten Werte über den Tropen auf, die bei CO sogar um den Faktor 1.5 höher liegen als die Werte auf der Nordhalbkugel. Diese auffällige Erhöhung der Spurengase über den südamerikanischen Tropenregion wird in Kapitel 5.3 ausführlich diskutiert.

Von Norden nach Süden (Hauptflugrichtung der Falcon) wurden folgende Regionen durchflogen: Der Nordatlantische Flugkorridor, der Nordamerikanische Kontinent, die Tropen mit Winden entweder aus westlicher (maritim) oder aus östlicher Richtung (kontinental) und schließlich, südlich des Subtropenjets, maritim beeinflusste Luftmassen bis zur Messbasis Punta Arenas. Im folgenden Abschnitt werden Fallbeispiele aus dem extratropischen Bereich der Nordhemisphäre vorgestellt.

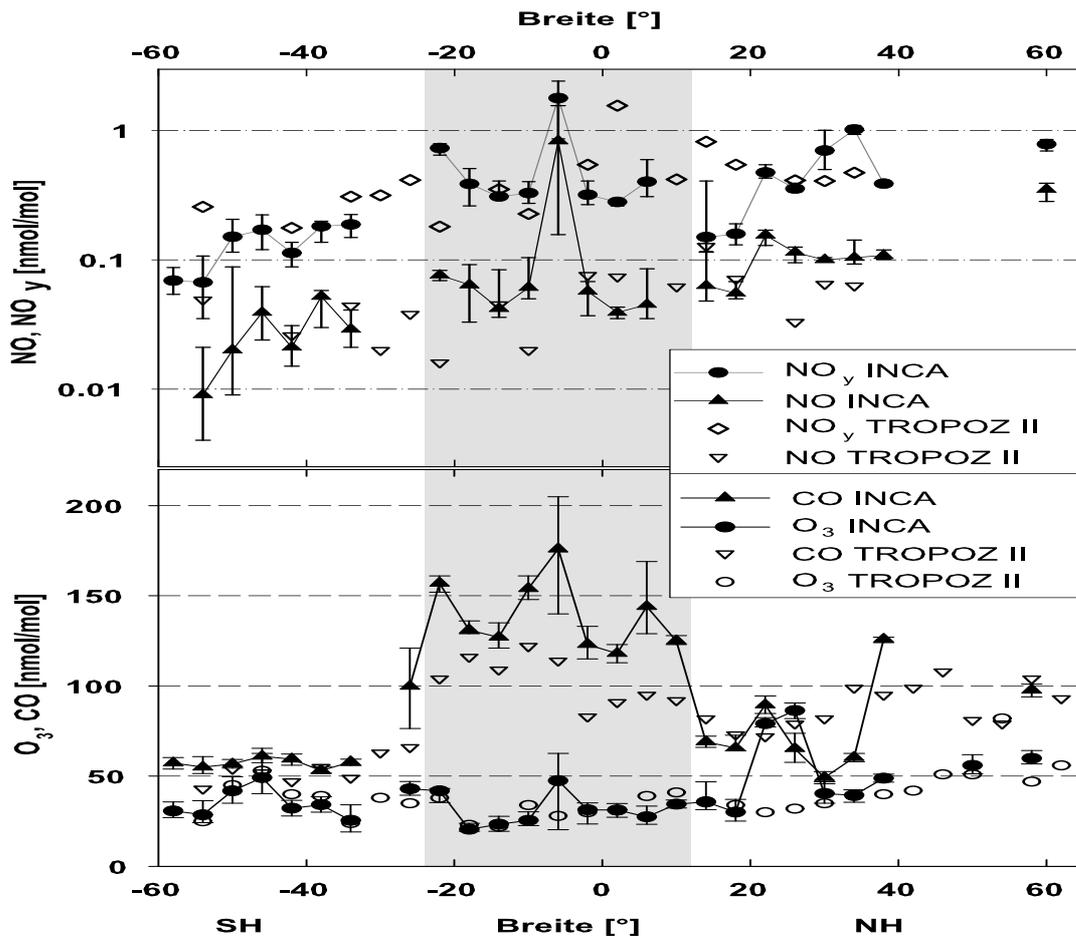


Abbildung 5.3: Meridionale Spurengasverteilungen in der oberen Troposphäre (>7km) während des INCA Überfluges von Oberpfaffenhofen nach Punta Arenas. Dargestellt sind Medianwerte über 4° Breite mit den dazugehörigen 25 % bzw. 75 % Perzentilwerten. Die INCA Daten werden mit dem Meridionalschnitt der TROPOZ II-Kampagne (Januar 1991) verglichen. Die Schattierung zeigt Messungen nahe der Innertropischen Konvergenzzone (ITKZ). [Baehr et al., 2003]

5.2 Extratropen

5.2.1 Messungen in der Stratosphäre

In den Extratropen wurden in Reiseflughöhe (11-12 km) mehrfach stratosphärische Luftmassen während der Transferflüge vermessen, da in dieser Region die Tropopausenhöhe im Vergleich zu den Tropen verhältnismäßig niedrig liegt. Für die Klassifizierung der Daten, die während der Transferflüge aufgenommen wurden, fand wie für die nordhemisphärischen mittleren Breiten die chemische Tropopausendefinition mit 100 nmol/mol O_3 als Grenzwert Anwendung. Insgesamt macht die stratosphärische Flugzeit 32 % der gesamten Transferflugzeit aus. In der nördlichen Messregion von 60°N bis 30°N wurde nach der Definition der chemischen Tropopause bei 100 nmol/mol O_3 nur ein Drittel der gesamten Messzeit in der Troposphäre verbracht.

Fallbeispiel vom 14. März 2000

Als Beispiel für stratosphärische Beobachtungen nördlich des polaren Strahlstroms wird der Transfer von Keflavik nach Goose Bay am 14.3.2000 gewählt. Abbildung 5.4 zeigt den Flugweg der Falcon und das Windvektorfeld auf 250 hPa. Die Falcon befindet sich zunächst auf der antizyklonalen Seite des Strahlstroms. Nach der Überquerung des Starkwindbandes beeinflusst ein ausgeprägtes Tiefdruckgebiet über Kanada die Herkunft der Luftmassen (siehe Abbildung 5.4). In der Region der zyklonalen Strömung (westlich von 40° W) liegen niedrigere Tropopausenhöhen vor, so dass in Falconflughöhe stratosphärische Luftmassen vermessen wurden.

Der Vertikalschnitt entlang der Flugroute veranschaulicht die Tropopausenhöhe anhand der PV-Werte über 3.5 (orange Fläche in Abb. 5.5a). In dieser Darstellung ist deutlich eine niedrigere Tropopause über Kanada zu erkennen, wobei sich die Falcon kurz vor dem Landeanflug bis zu 2 km über der Tropopause befand. Der Abstand zur Tropopause spiegelt sich auch in dem Verlauf der Ozonkonzentration in der Stratosphäre wider. Je größer der Abstand zur Tropopause desto höher sind die Ozonwerte. Abbildung 5.5b) zeigt, dass nach etwa 11 Uhr die O₃-Werte von unter 100 nmol/mol bis auf maximal 500 nmol/mol gegen 12 Uhr ansteigen.

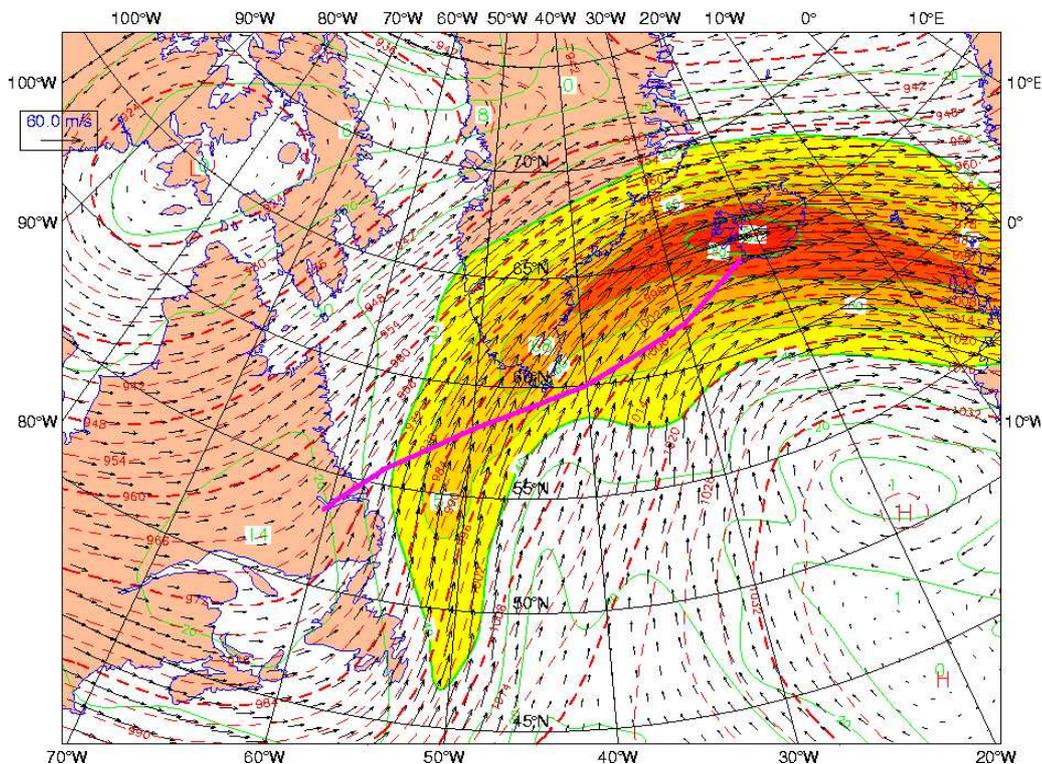
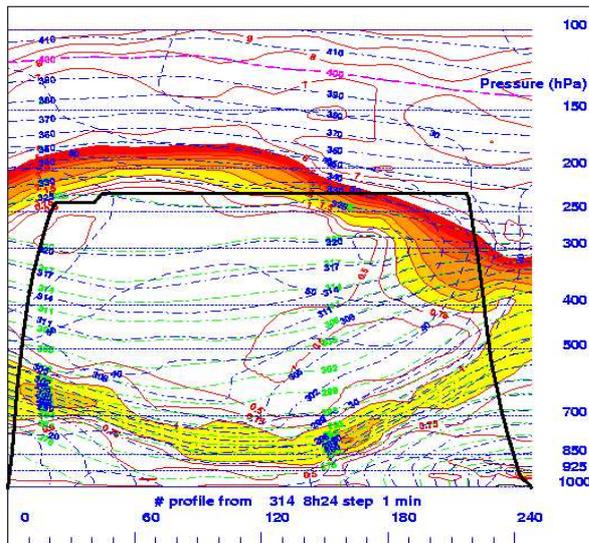


Abbildung 5.4: Fallbeispiel vom 14.3.2000: Falconflugweg (violett) von Keflavik (Island) nach Goose Bay (Kanada), Windvektorfeld und Geopotential bei 250 hPa. Lage des polaren Strahlstroms mit Windgeschwindigkeiten >35 m/s gelb-rot gekennzeichnet.

a)



b)

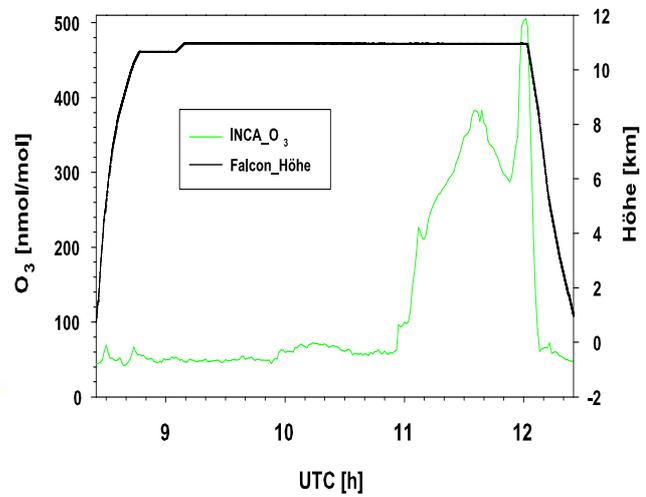


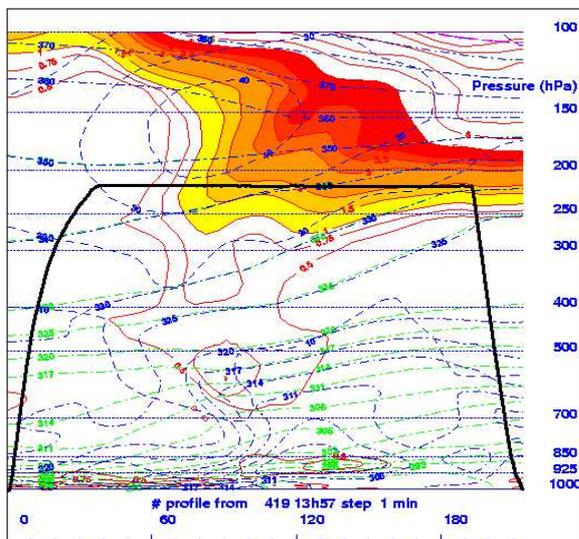
Abbildung 5.5: Fallbeispiel des Messfluges von Keflavik nach Goose Bay am 14.3.2000:

a) PV-Vertikalschnitt und Falconflughöhe in Abhängigkeit von der Flugzeit.

b) Stratosphärischer Tracer Ozon und Flughöhe in Abhängigkeit von der Flugzeit (UTC).

Fallbeispiel vom 19. April 2000

a)



b)

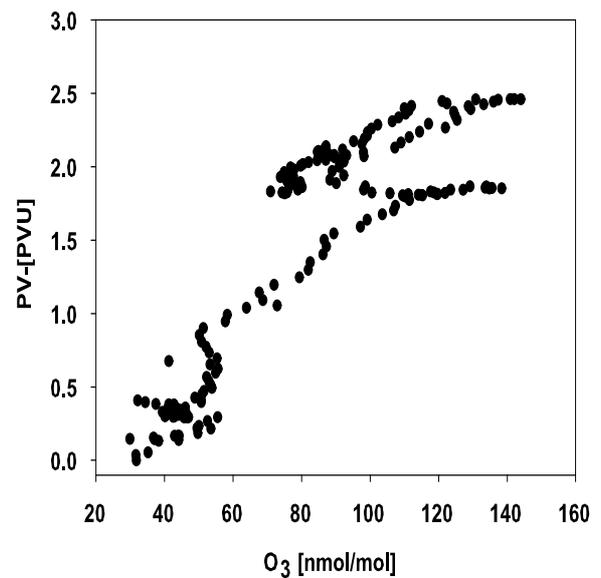


Abbildung 5.6: Fallbeispiel vom 19.04.2000: Flug von Sal nach Sevilla:

a) PV-Vertikalschnitt der ECMWF-Analyse inklusive Falconflughöhe.

b) PV-Ozonkorrelation.

Als weiteres Beispiel des stratosphärischen Einflusses in Nähe eines Starkwindbandes wird der Transferflug von Sal nach Sevilla am 19. April 2000 vorgestellt. Dieser Flug erfolgte von Süden nach Norden, d. h. von den Tropen über den Subtropenstrahlstrom zu Regionen, die von niedrigeren Tropopausenhöhen gekennzeichnet sind. Der vertikale PV-Schnitt in Abbildung 5.6 bestätigt, dass sich im Bereich des Subtropenjets die Tropopause absenkt.

Abbildung 5.6 zeigt, dass hohe Ozonwerte (>80 nmol/mol) mit erhöhten PV-Werten (>1.5 PVU) korrelieren. Dies zeigt, dass am Rande der untersten Stratosphäre gemessen wurde. Die Lage des Strahlstroms zwischen etwa 25.7°N und den Kanarischen Inseln (28°N) stimmt gut mit den beobachteten Ozonerhöhungen und den erhöhten PV-Werten überein. In der Nähe des Tropopausenbruchs bei ca. 25°N ist in der Meridionalverteilung von O_3 und NO_y (Abbildung 5.3) ein gemeinsamer Anstieg zu verzeichnen. Stratosphären-Troposphären-Austauschprozesse in der Nähe des subtropischen Strahlstroms bei Westafrika wurden bereits in frühen Messkampagnen wie TROZ (troposphärisches Ozon, Fabian und Pruchniewicz [1977]) und SIMOC (for Simultaneous measurements using microwave optical and chemical methods, Schmidt et al. [1984]) mit Hilfe von Spurengasmessungen nachgewiesen.

5.2.2 Messungen in der Troposphäre

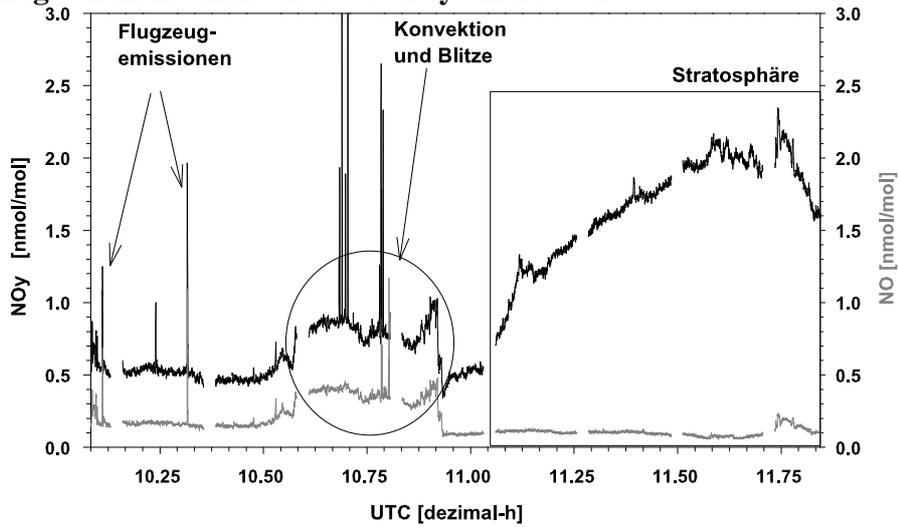
Im folgenden Abschnitt wird anhand von Fallstudien diskutiert, welche Stickoxidquellen zu den beobachteten Verteilungen beigetragen haben. Hierbei ist es bedeutend zwischen kleinskaligen und großskaligen Spurengaserhöhungen zu unterscheiden. Während kleinskalige NO_y - und NO -Maxima von wenigen Sekunden für frische Flugzeugabgasfahnen sprechen, können Spurengaserhöhungen von einer Ausdehnung über 100 km eher Konvektionsereignissen zugeordnet werden [Schlager et al., 1997; Wang et al., 2000; Brunner et al., 2001].

Fallbeispiel vom 14. März 2000

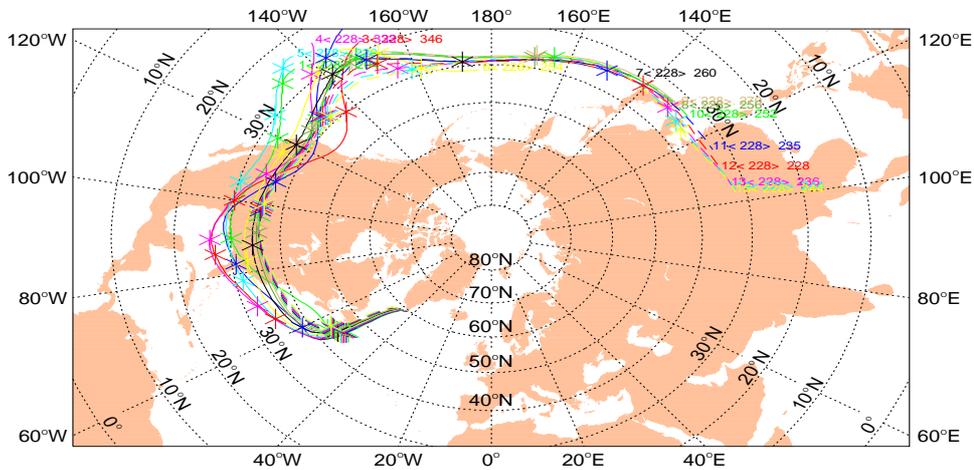
Der Flug von Keflavik nach Goose Bay wurde als Fallstudie für den Nordatlantischen Flugkorridor gewählt. Wie bereits in Kapitel 5.2.1 beschrieben, wurden am Ende des Fluges stratosphärische Luftmassen vermessen. Im folgenden wird auf die Messungen in der Troposphäre eingegangen.

Die meteorologischen Bedingungen stehen im Zusammenhang mit dem Verlauf des Strahlstroms bzw. planetarer Wellen im Lee der Rocky Mountains. An der Rückseite des quasistationären Tiefs, dessen Zentrum über Nordostkanada lag, floss arktische Kaltluft über das kanadische Seengebiet weit nach Süden. Die Rückwärtstrajektorien von der Messtrecke vom 14. März 2000 (Abb. 5.7b) zeigen, dass sich die Luftmassen 2-3 Tage vorher etwa 30 Breitengrade südlicher über dem Osten Nordamerikas befanden und dort entlang der Kaltfront der zyklonalen Strömung folgten. Einen Tag vor den Messungen bis zum Beobachtungszeitpunkt folgen die Luftmassen dem polaren Strahlstrom, der sich aufgrund des Hochdruckrückens über den Westatlantik von Süden nach Norden ausrichtet (vgl. Abb. 5.4). Auf dem Satellitenbild (siehe Abbildung 5.7 c) erkennt man, dass der Ausläufer des kanadischen Tiefdruckgebietes am 12. März 2000 bis nach Florida reichte. Das Wetter über dem nordamerikanischen Kontinent wird nach der Kaltfrontpassage und der damit

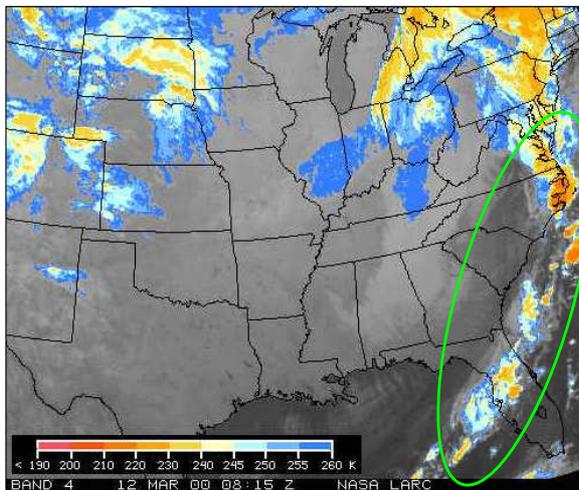
a) Transferflug von Keflavik nach Goose Bay am 14.03.2000



b) Trajektorienanalyse von 10:30 bis 10:58 UTC



c) Konvektion im Osten der USA



d) Blitzanalyse des OTD vom 12.3.



Abbildung 5.7: Quellenanalyse für den troposphärischen Datensatz des 14.03.2000. Satellitenanalysen zur Verfügung gestellt von NASA LARC bzw. GHRC

verbundenen Gewitteraktivität wieder klar.

Eine blitzaktive Kaltfront vor der Ostküste Nordamerikas hat die großräumige Erhöhung der NO- und NO_y-Werte zwischen 10:35 und 10:55 UTC verursacht (siehe Abbildung 5.7a). Dies kann mit Hilfe der dazugehörigen Rückwärtstrajektorien in Verbindung mit einer Satellitenbilddauswertung gezeigt werden. Die in der IR-Satellitenaufnahme (GOES-NASA-Abb. 5.7c) markierte Kaltfront weist um 8:15 Uhr am 12. März hohe Konvektionszellen auf, die an den niedrigen Temperaturen der Wolkenoberkante zu erkennen sind (siehe auch Kapitel 5.3.2.1). Die Analyse des Optical Transient Detector (OTD) vom späten Vormittag des 12. März zeigt, dass dieses Wolkenband vor der Ostküste Nordamerikas erhöhte Blitzaktivität aufwies (rote Markierungen in Abb. 5.7 d). Der Trajektorienanalyse zufolge wurden die beobachteten Luftmassen durch diese Konvektionsergebnisse beeinflusst. Da die hochreichende Konvektion über dem Meer stattfand, wird das hohe NO/NO_y Verhältnis von ca. 0.5 hauptsächlich von Blitzen verursacht sein und weniger durch den Aufwärtstransport von Bodenemissionen. Letzteres zeigt die Konzentration des Grenzschichttracers CO, die in diesem Bereich nur geringfügig - max. 10 nmol/mol - gegenüber dem Hintergrund erhöht ist.

Neben dieser großräumigen Erhöhung sind in Abbildung 5.7a) einige kleinskalige Erhöhungen der NO- und NO_y-Konzentrationen zu erkennen. Die maximalen NO-Konzentrationen betragen zwischen 1 und 3 nmol/mol und übersteigen die Hintergrundkonzentrationen bis um das Fünffache. Diese kleinskaligen Erhöhungen wurden wahrscheinlich von Flugzeugemissionen verursacht. NO-Maxima in der vergleichbarer Höhe und Ausdehnung wurden auch während POLINAT I beobachtet und eindeutig Flugverkehrsemissionen zugeordnet [Schlager et al., 1997].

Die über 4° Breite gemittelten troposphärischen Messdaten des Fluges vom 14.3.2000 (Abbildung 5.3) weisen hohe NO-, NO_x- und NO_y-Medianwerte von 0.35, 0.40 und 0.79 bei 60 °N auf. Vergleichbare NO_x-Werte (0.39 nmol im Frühjahr) wurden während des NOXAR 95-Projektes im Gebiet über Ost-Amerika gemessen [Brunner, 1998]. Diese Erhöhungen werden auch hier Flugverkehrsemissionen und Konvektion in Verbindung mit Blitzen zugeschrieben. Dabei fanden die Konvektionsergebnisse zum großen Teil über dem nordamerikanischen Kontinent statt und transportierten belastete Luftmassen vom Boden in die obere Troposphäre. Während der NOXAR-Winterepisode trugen die großräumigen Konvektionseinflüsse mindestens 17 % zur mittleren NO_x-Gesamtkonzentration bei [Brunner, 1998].

Fallbeispiel vom 20. April 2000

Als Beispiel für die westeuropäischen Extratropen wird der Flug von Sevilla nach Oberpfaffenhofen vom 20. April 2000 vorgestellt. An diesem Messtag ist eine zyklonale Strömung mit dem Zentrum westlich von Island bestimmend (Abbildung 5.8 a). Über Spanien und Westfrankreich herrschte bei 250 hPa eine West-/Südwestströmung vor. Ein Vergleich mit den meteorologischen Bodenanalysen zur Messzeit zeigt, dass vom westlichen Mittelmeer nach Norden eine Warmfront verlief. Auf der Rückseite dieser Warmfront befand sich ein wolkenarmer Bereich, durch den die Falconflugroute führte. Westlich der Falconroute ist in Abbildung 5.8 a) die Kaltfront an einem mehrere km langen Wolkenband zu erkennen.

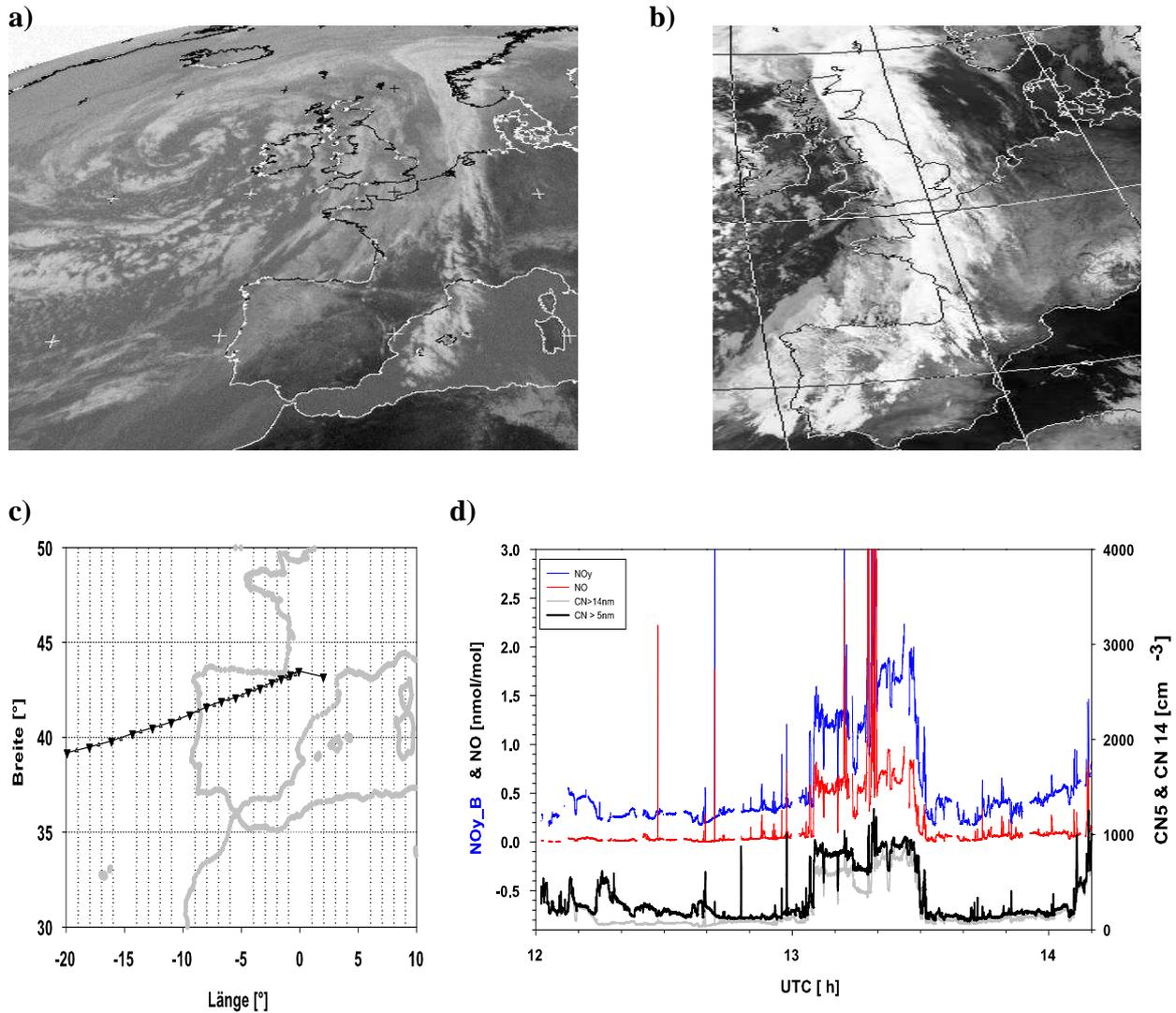


Abbildung 5.8: Fallbeispiel 20.4.2000:

- a) Meteosatbild IR-Kanal am 20.4.2000 um 13:30 UTC (Flugzeit)
- b) Meteosatbild am 20.4. um 1:30 UTC einen halben Tag vor dem Flug (Dundee Satellite Receiving Station, NERC)
- c) Trajektorien für die Zeit von 13:15 und 13:30 UTC am 20.4.2000. Symbole kennzeichnen 1h.
- d) NO_x , NO_y , CN_5 und CN_{14} für den Flug von Sevilla nach Oberpfaffenhofen.

Die Kaltfront führte entlang der seit etwa einer Woche stationären Tiefdruckachse, die von den Azoren bis zum Eismeer reichte. Sie erscheint im IR-Satellitenbild von 1:30 UTC (Abbildung 5.8b) hell und setzt sich aus hochreichenden Wolken zusammen. Der Verlauf der Rückwärtstrajektorien in Abbildung 5.8c) zeigt, dass die an Bord der Falcon beobachteten Luftmassen von der Kaltfront beeinflusst wurden.

Abbildung 5.8 zeigt die Stickoxidwerte zusammen mit den Messungen der Kondensationskernzähler (CN Durchmesser > 5 nm bzw. 14 nm). Kleinskalige Erhöhungen der Stickoxide sind auf frische Flugzeugemissionen ($\text{NO}/\text{NO}_y > 0.5$) zurückzuführen, während sich die über mehr als

100 km andauernde Spurengaserhöhung auf Höhe der Pyrenäen, mit durchschnittlichen Werten von $\text{NO}_x = 0.75$, $\text{NO}_y = 1.75$, $\text{O}_3 = 80$ und $\text{CO} = 160$ [nmol/mol], durch Konvektionseignisse entlang der Kaltfront ergab. Das hohe NO/NO_y -Verhältnis kann zum einen durch den Einfluss von Gewittern oder durch Transport von belasteter kontinentaler Grenzschicht erklärt werden. Nach den Angaben des europäischen Blitznetzes (BLITZ des Deutschen Wetterdienstes) konnten am 19. und 20. April keine Blitzereignisse über Nordspanien festgestellt werden. Blitzereignisse über dem Atlantik werden durch dieses Messnetz allerdings nicht erfasst.

Um zwischen den verschiedenen Stickoxidquellen (Blitze oder konvektiver Transport von der Grenzschicht) unterscheiden zu können, kann der langlebigere Grenzschichttracer CO herangezogen werden. Für den Nachweis von kontinentalem Einfluss eignet sich die $\text{CO}-\text{NO}_y$ -Korrelation, da diese Spurengase ähnliche Emissionsmuster am Boden aufweisen. Die Spurengase CO und NO_y werden bei Verbrennungsprozessen emittiert und ergeben direkt an der Emissionsquelle ein typisches molares Verhältnis von 0.16 [Stohl et al., 2002b]. Je weiter die Abgasfahne von der Emissionsquelle entfernt ist, desto stärker nimmt das NO_y zu CO-Verhältnis ab. Dies liegt an der wesentlich längeren Lebenszeit von CO gegenüber NO_y . Um Abgasfahnen charakterisieren zu können, wird die Erhöhung gegenüber der Hintergrundkonzentration betrachtet [Δ Tracer]. Nach Untersuchungen von Stohl et al. [2002a] wurden während der NARE (*North Atlantic Regional Experiment*)-Kampagne 1996 an der Ostküste Nordamerikas bei Hintergrundkonzentrationen von 130 nmol/mol CO und 0.3 nmol/mol NO_y ein $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis für 1- 2 Tage alte Luftmassen von 0.058 berechnet. Niedrigere Verhältnisse von etwa 0.02 entsprechen dagegen einem Luftmassenalter von 3.5 Tagen. Als Hintergrundkonzentration für den INCA-Flug am 20.4.2000 wird die minimale Konzentration für die obere Troposphäre (>8 km) gewählt. Dies entspricht einer Konzentration von 130 nmol/mol CO und 0.2 nmol/mol NO_y . Mit diesen Annahmen ergibt sich für das NO_y/CO -Verhältnis für den Zeitraum von 13:05 bis 13:30 UTC:

$$\frac{\Delta\text{NO}_y}{\Delta\text{CO}} = 0.052 \quad (5.1)$$

Dieses Verhältnis ist relativ hoch und spricht dafür, dass es sich um frisch verunreinigte Luftmassen handelt. Dies lässt darauf schließen, dass die Hebungsvorgänge über Westeuropa stattfanden.

Die gute Korrelation der reaktiven Stickoxide mit der Partikelanzahldichte unterstreicht, dass es sich hier um konvektive Prozesse über dem Kontinent handelte [Wang et al., 2000]. Die großräumige Spurengaserhöhung nahm relativ schnell ab, als die Wolken der Warmfront bei etwa 3.2° östlicher Länge erreicht wurde, die das von West nach Ost wandernde Tiefdruckgebiet begrenzte. An der Vorderseite des Tiefdruckgebietes drehten die Winde über West nach Südwesten und weniger belastete Luftmassen mit NO_y -Konzentrationen <0.5 nmol/mol wurden gemessen.

Die in den Extratropen gewonnenen Daten zeigten zusammen mit Trajektorienanalysen, dass die Luftmassen, die zur Zusammensetzung der oberen Troposphäre beitragen, von verschiedener Herkunft sein können. Vertikale Transportprozesse können entweder über Meer oder Land stattfinden und unterschiedlich belastete Grenzschichtluft in die obere Troposphäre transportieren. In den vorgestellten Fällen handelte es sich jeweils um Hebungsvorgänge bei Kaltfronten, die teilweise

Gewitterwolken einschlossen. Da die Trajektorien kleinskalige Hebungen wie z.B. in Gewittern nicht auflösen, müssen die Orte der Konvektionszellen anhand von IR-Satellitenbildern gefunden werden und dann mit dem Trajektorienverlauf verglichen werden. Als Beispiel für eine detaillierte Konvektionsanalyse eignet sich der Flugabschnitt in den Tropen, da sich dort jeden Tag Cumulonimbus-Wolken bilden.

5.3 Tropen

Die südamerikanischen Tropen sind ein ideales Gebiet, um Transportprozesse der Innertropischenkonvergenzzone (ITKZ) und deren Auswirkung auf die Spurengasverteilung in der oberen Troposphäre zu untersuchen. Die starke Erwärmung durch die Sonne zwingt die Luftmassen aufzusteigen. In der ITKZ konvergieren die durch ihren langen Weg über die Ozeane stark mit Feuchtigkeit angereicherten Nordostpassate der Nordhalbkugel und die Südostpassate der Südhalbkugel. Es bilden sich tagtäglich hochreichende Cumulonimbus aus, wobei die intensivste Konvektion in den frühen Nachmittagsstunden zu beobachten ist. Da über den Kontinenten die Luft stärker erwärmt werden kann als über den Ozeanen, verändert sich die Lage der ITKZ über großen Landmassen. Über Südamerika ist im südhemisphärischen Herbst kein klar definiertes Konvektionsband als Grenze zwischen den Nordost- und Südost-Passaten zu erwarten. Im März/April ist über den südamerikanischen Kontinent eine ausgedehnte Region verstärkter Konvektion und Niederschläge südlich von ca. 5-10 °N zu beobachten. Dieses Gebiet wird im folgenden Abschnitt für die INCA-Messzeit charakterisiert. Ein meridionaler Transport über die ITKZ hinweg ist nur unter bestimmten meteorologischen Bedingungen möglich. Ob interhemisphärischer Transport von Afrika nach Südamerika während der INCA-Messkampagne eine Rolle spielte wird in diesem Kapitel ebenfalls untersucht.

5.3.1 Meteorologie in Südamerika während der Regenzeit

Für die Interpretation der INCA-Messungen ist es bedeutend, in welchen Gebieten die stärkste Konvektion auftritt und wie sich die nach oben transportierten Luftmassen in der oberen Troposphäre verteilen. Während der INCA-Messungen herrschte in den südamerikanischen Tropen Regenzeit. Diese ist charakterisiert durch starke Regenfälle, die zusammen mit Konvektionsgewittern tagtäglich auftreten. Die Lage und Aktivität dieser Konvektionsgebiete südlich des meteorologischen Äquators ist abhängig vom vorherrschenden Windsystem in Bodennähe.

Untersuchungen während der Large Scale Biosphere-Atmosphäre (LBA)-Kampagne in Rondonia zeigten, dass sich während der Regenzeit (Dezember bis April) etwa alle 1-3 Wochen im südwestlichen Amazonasgebiet Ostwind- bzw. Westwindlagen abwechseln [Silva Dias et al., 2002]. Abbildung 5.9 zeigt, wie sich die Achse der antizyklonalen Bodenströmung von Norden (Westwinde in Rondonia-5.9a) nach Süden (Ostwinde in Rondonia-5.9b) verlagert. Die verschiedenen Windregimes führen zwar zu ähnlichen täglichen Niederschlagsraten (10 mm - max. 30 mm/Tag),

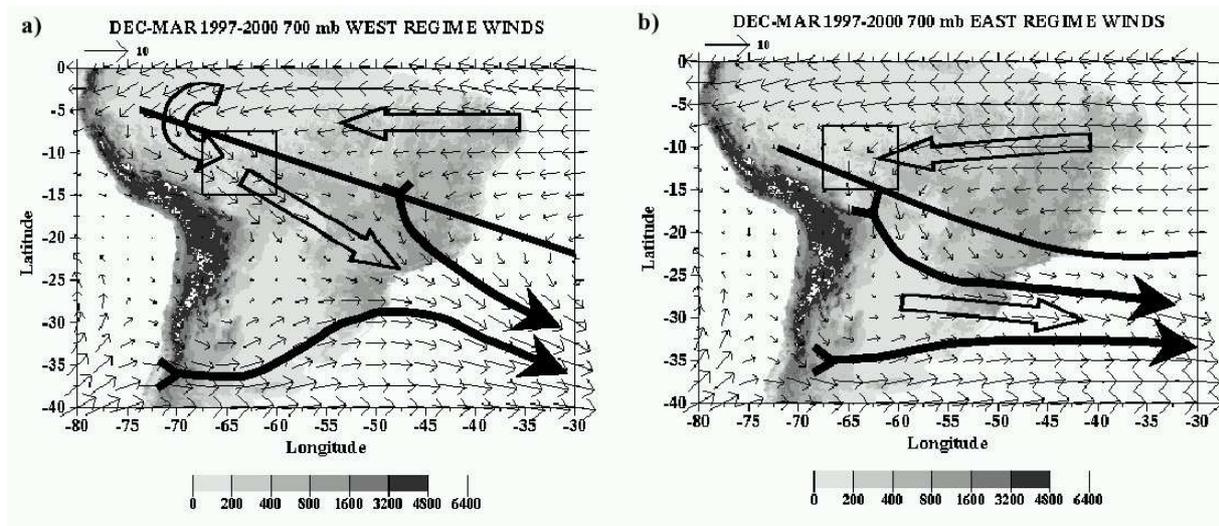


Abbildung 5.9: 3-Jahresmittel der 700 hPa Winde über den südamerikanischen Regenzeiten von 1997-2000 geordnet nach Windregime: a) Westwindlage bzw. b) Ostwindlage in Rondonia (TRMM LBA Gebiet als Rechteck gekennzeichnet). Graubstufungen verdeutlichen die Topographie Südamerikas. [Petersen et al., 2001]

aber zu einer Veränderung der Lage der Konvektionsmaxima [Petersen et al., 2001].

Zur Zeit des INCA-Hintransfers herrschte das sogenannte Westwindregime im Amazonasgebiet vor, das u.a. über der peruanischen/bolivianischen Hochebene starke Konvektion sowie erhöhte Blitzraten im Vergleich zum Ostwindregime zur Folge hat. Das Westwindregime ist charakterisiert durch eine ausgeprägte Nordwestströmung entlang der Anden und über dem südwestlichen Amazonasgebiet (siehe Pfeile durch das LBA-Gebiet in Abb. 5.9 a). Dieser Nordweststet [Marengo et al., 2001] ist Teil der antizyklonalen Strömung deren Achse bei etwa 5°S , 74°W beginnt und sich über die Ostküste Brasiliens hinaus bis zum Südatlantik bei etwa 20°S , 35°W erstreckt (schwarze Gerade in Abbildung 5.9 b). Petersen et al. [2001] wies südlich dieser Achse ein parallel verlaufendes Band verstärkter Konvektion und Blitzraten im Vergleich zum Ostwindssystem nach (von $0-5^{\circ}\text{S}$ über den Anden, der Hochebene, bis zur Küste Urugays bei 35°S , 40°W). In den Konvektionsgebieten finden vermehrt Kondensationsprozesse statt, die latente Wärme freisetzen und somit die großräumige Atmosphärenzirkulation beeinflussen.

Die ausgedehnten Konvektionssysteme über dem Amazonasgebiet transportieren effektiv Grenzschichtluft nach oben und stehen in Verbindung mit einer antizyklonalen Strömung in der oberen Troposphäre. Das Zentrum dieser Antizyklone liegt über Bolivien/Westbrasilien (Bolivianisches Hoch [Gandu und Silva Diaz, 1998]) und bestimmt während der gesamten Regenzeit die Höhenströmung über Südamerika (5-Jahresklimatologie nach Jones und Schemm [1999]). Diese Strömung verteilt die Luft weiträumig über den ganzen südamerikanischen Kontinent bis teilweise über den Ostpazifik und wird im Süden durch den subtropischen Strahlstrom begrenzt.

Das Windfeld bei 250 hPa, berechnet für den INCA-Flug von Panama nach Lima am 17.3.2000 (Abbildung 5.10a), zeigt deutlich eine antizyklonale Strömung über den südamerikanischen Tro-

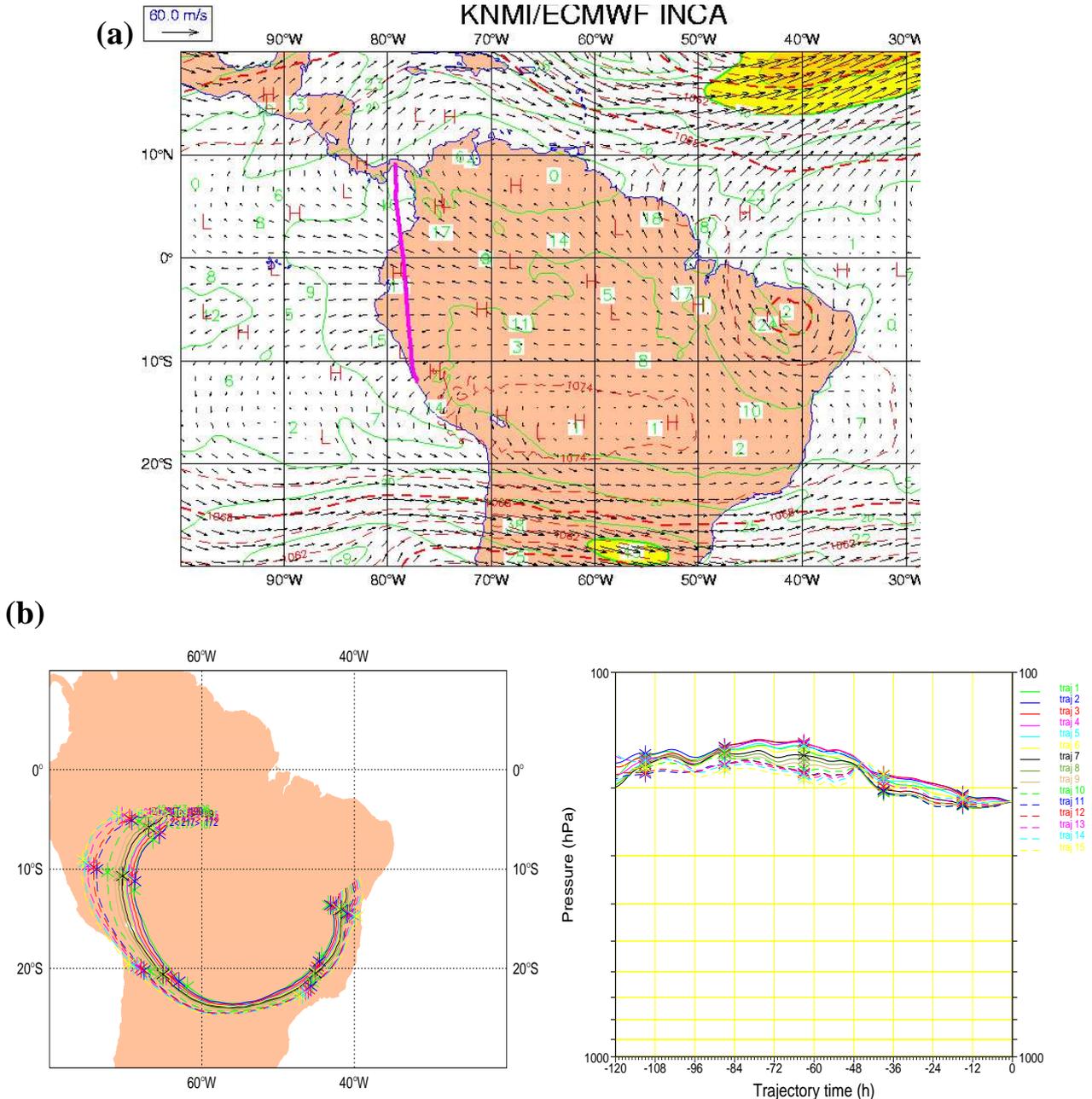


Abbildung 5.10: a) Falconflugweg von Panama nach Lima (violett), Windfeld und Geopotential bei 250 hPa. ECMWF Analyse vom 17.03.2000 18 Uhr.
b) 3D- Trajektorien ECMWF Analyse vom 18.04.2000 15 Uhr UTC. ECMWF Analyse vom 17.03.2000.

pen. Die Trajektorienanalyse des Rücktransfers vom 18.4.2000 (siehe Abbildung 5.10b) weisen darauf hin, dass diese Strömung auch einen Monat später in der oberen Troposphäre vorlag. Ähnliche Strömungsmuster in der Höhe wurden auch während der TROPOZ II-Kampagne durch Rückwärtstrajektorienanalysen nachgewiesen. Nach Jonquieres und Marengo [1998] treten diese meteorologischen Bedingungen wiederholt in den südamerikanischen Tropen auf. Dies kann zu einer Anreicherung von Schadstoffen in der oberen Troposphäre führen, wenn belastete Grenzschichtluft durch Konvektion nach oben transportiert wurde.

5.3.2 Messungen beim Hintransfer

Das konvektive Gebiet über den südamerikanischen Tropen zeigt deutlich andere Luftmasseneigenschaften als südlich bzw. nördlich davon. Im folgenden wird dieser Unterschied nochmal hervorgehoben, indem zunächst die niedrigen Konzentrationen der maritim beeinflussten Luftmassen vorgestellt werden. Anschließend werden die verhältnismäßig hohen Konzentrationsbereiche gezeigt, die bei den von Konvektion beeinflussten Luftmassen auftraten.

Ein Minimum in der NO_y - und CO -Konzentration von 0.15 nmol/mol bzw. 65 nmol/mol wurde während des Mexico-Panama Fluges beobachtet. Diese niedrigen Schadstoffkonzentrationen können dadurch erklärt werden, dass zwischen 20° N bis 15° N Westwinde vorherrschten, die saubere Luftmassen vom Meer in die nördlichen Tropen transportiert haben. Vergleichbare Windbedingungen wurden südlich des Subtropenstrahlstroms ($> 30^\circ \text{ S}$) beobachtet. Aus diesem Grunde zeichnet sich der letzte Flugabschnitt bis Punta Arenas (am 18.3.2000) ebenfalls mit niedrigen CO - und NO_y -Konzentrationen unterhalb von 60 nmol/mol bzw. 0.2 nmol/mol aus. Die niedrigsten Werte wurden schließlich im Messgebiet über Punta Arenas beobachtet (vgl. Kapitel 4.3).

Bei dem INCA-Transferflug von Panama nach Lima wurde bei etwa 8° N eine sprunghafte Erhöhung der CO -, NO_y - und Partikelkonzentrationen in der mittleren und oberen Troposphäre beobachtet. Diese erhöhten Werte erstreckten sich über die gesamten südamerikanischen Tropen, die im Süden bei etwa 24° S vom Subtropenstrahlstrom begrenzt wurden. Das Komposit der Vertikalprofile, die in diesem Gebiet gemessen wurden, zeigen eine starke Zunahme der CO -Konzentrationen oberhalb von etwa 6 km (Abbildung 5.11).

Diese Erhöhung korreliert mit den Konzentrationen von Partikeln $D > 6 \text{ nm}$ und der Anzahl nicht flüchtiger Partikel [Minikin et al., 2003]. Der große Anteil (bis zu 60%) von nicht flüchtigen Partikeln an der gesamten Teilchenzahldichte weist auf einen bedeutenden Beitrag von kontinentalen Quellen hin. Die hohe Anzahl von Kondensationskernen ist auch ein Zeichen für relativ frische

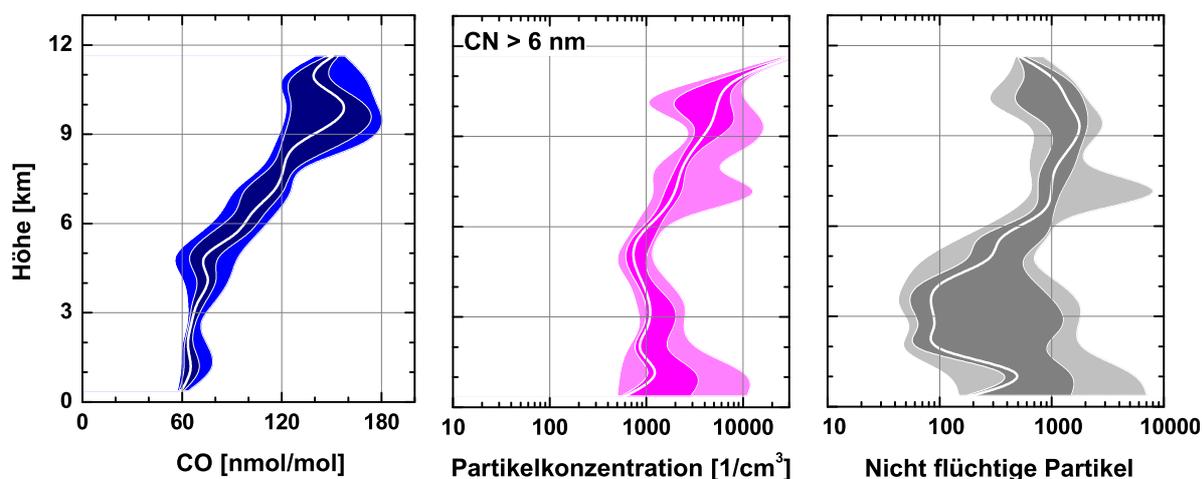


Abbildung 5.11: Vertikalprofile (Median, 10%-, 25%-, 75%- und 90%-Perzentile) von CO und Partikelanzahl ($> 6 \text{ nm}$ und nicht flüchtig) in dem von der ITKZ beeinflussten Gebiet: Panama (Aufstieg) und Lima (Landung und Aufstieg).

konvektive Prozesse, da in die obere Troposphäre transportierte Vorläufergase Partikelneubildung durch homogene Nukleation verursachen [Jaegle et al., 1998].

Die Werte am Boden sind signifikant niedriger, da in diesem Bereich die Winde vom Meer her wehen. Falcon- sowie Radiosondenmessungen über Lima zeigen, dass der Wind zwischen 5 und 6 km von der maritimen Westwindströmung auf eine kontinentale Ostwindströmung dreht. Letztere ist Teil der großräumigen antizyklonalen Höhenströmung, die - wie im Abschnitt 5.3.1 beschrieben - mit starken Aufwärtsbewegungen über dem Landesinneren gekoppelt ist.

5.3.2.1 Konvektiver Transport

Ein vertikaler Transport von der mittleren Troposphäre in die obere Troposphäre wird durch die Analyse der 10-Tagesrückwärtstrajektorien bestätigt. Am nördlichen Rande der Spurengaserhöhung belegen die Trajektorien sogar eine starke Aufwärtsbewegung von der kontinentalen Grenzschicht, die innerhalb der letzten 40 Stunden auftrat (Abbildung 5.12 a). Bei den übrigen Trajektorien befanden sich die Luftmassen vor etwa 5-7 Tagen über dem Amazonas bei etwa 60°W unterhalb von 7 km und teilweise auch in Bodennähe (Abbildung 5.12 b).

Aufgrund der begrenzten Auflösung des ECMWF- Modelles werden häufig kleinskalige, hochreichende Konvektionen nicht reproduziert. Um alle Konvektionsereignisse entlang der Trajektorie zurückzuverfolgen, wurde eine Wolkentemperaturanalyse mit Hilfe von hochaufgelösten Satellitenbildern durchgeführt [Jeker et al., 2000; Thompson et al., 1999]. Hierzu wurden von der NASA-Langley *Cloud and Radiation* -Gruppe (Patrick Minnis und Rabindra Palikonda) Bilder des geostationären Satelliten GOES 8 (Geostationary Operational Environmental Satellit) für das Gebiet zwischen 15°N - 22°S Breite und 82 - 30°W im *mcidas area*-Format verwendet. Entsprechend der NOAA-GOES- Scannroutinen wurden für jede halbe Stunde Daten geliefert (xx:15 Uhr bzw. xx:45 Uhr, fehlerhafte Bilder wurden aussortiert). Die Rohdaten der Infrarotbilder (Auflösung 4 km; channel 4) wurden in Strahlungstemperatur (TIR) und für eine equidistante Darstellung der Ortskoordinaten umgerechnet.

Unter der Annahme von optisch dicken Wolken können aus niedrigen Strahlungstemperaturen hohe Wolkenobergrenzen z.B. von hochreichenden konvektiven Zellen abgeleitet werden. Bei optisch dünneren Wolken kann der Satellitensensor auch die Ausstrahlung von darunterliegenden Wolken oder von warmen Oberflächen empfangen und es wird eine zu hohe Temperatur für die Wolkenobergrenze angenommen. Im Falle der Konvektionszellen kann ihr Ausmaß also unterschätzt werden, wenn am Rande von Gewitterzellen Strahlung vom Erdboden den Satelliten erreicht. Eine Überschätzung der Konvektionsgebiete kann dagegen erfolgen, wenn hohe Zirrenbewölkung fälschlicherweise als hochreichende Konvektionszellen identifiziert wird. Diese Fehlerquelle kann jedoch durch die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der jeweiligen Konvektionskomplexe (Folge von GOES-Satellitenbilder) weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Wolkenhöhe des untersuchten Pixels (4×4 km) kann wie folgt anhand der Strahlungstemperaturen abgeleitet werden. Nach Machado und Rossow [1993], die die Strukturen und Strahlungseigenschaften tropischer Wolkensysteme untersuchten, entsprechen Temperaturen von $253 \leq \text{TIR} \leq$

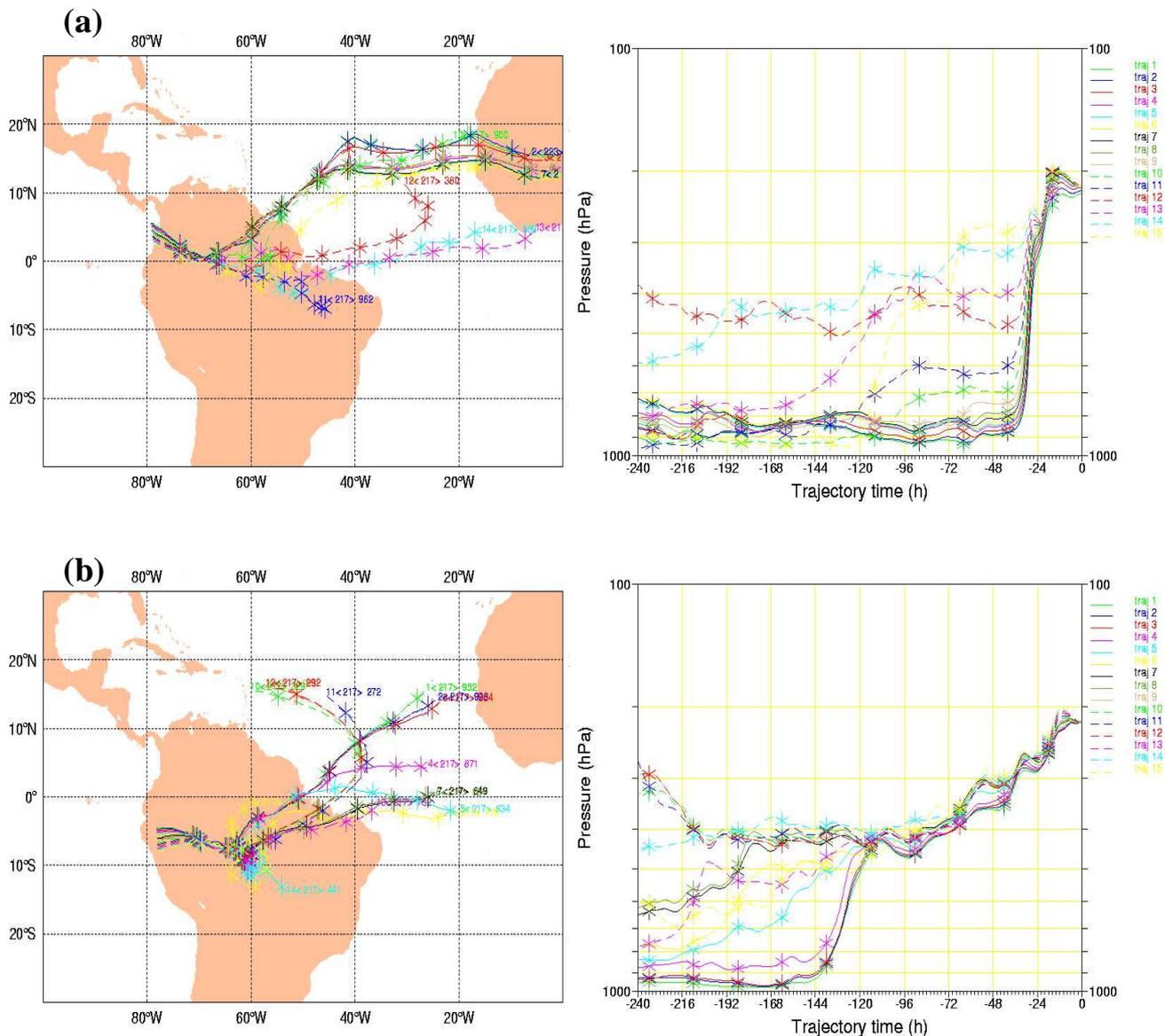


Abbildung 5.12: 10-Tages-Rückwärtstrajektorien (KNMI/ECMWF)

entlang der Falconfluroute (2 min-Zeitschritt) vom 17.03.2000:

a) Trajektorien von 16:00-17:28 UTC. b) Trajektorien von 17:30-17:58 UTC

207 K Wolkenhöhen zwischen 8 km und 14.5 km. Hohen konvektiven Wolkensystemen ordnet Machado et al. [2002] Temperaturen unterhalb von 245 K zu. Dieser Grenzwert schließt jedoch nicht nur Cumulonimbus Wolken ein sondern auch optisch dicke Zirren und hochliegende Stratuswolken. Maddox [1980] charakterisierte mesoskalige Konvektionssysteme durch $TIR \leq 241K$, innerhalb derer konvektiv aktive Zellen durch den niedrigeren Grenzwert von 221 K identifiziert wurden. Nach einer Studie der konvektiven Wolkenbedeckung für das brasilianische LBA-Gebiet (Large-Scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazonia: 61-63.3 °W und 9.8-12.2 °S) während der Regenzeit 1999 [Machado et al., 2002] wurden anhand der tagesabhängigen Häufigkeitsverteilung weitere Grenzwerte bestimmt. Darin wurden Schwellenwerte von 235K bzw. 225K

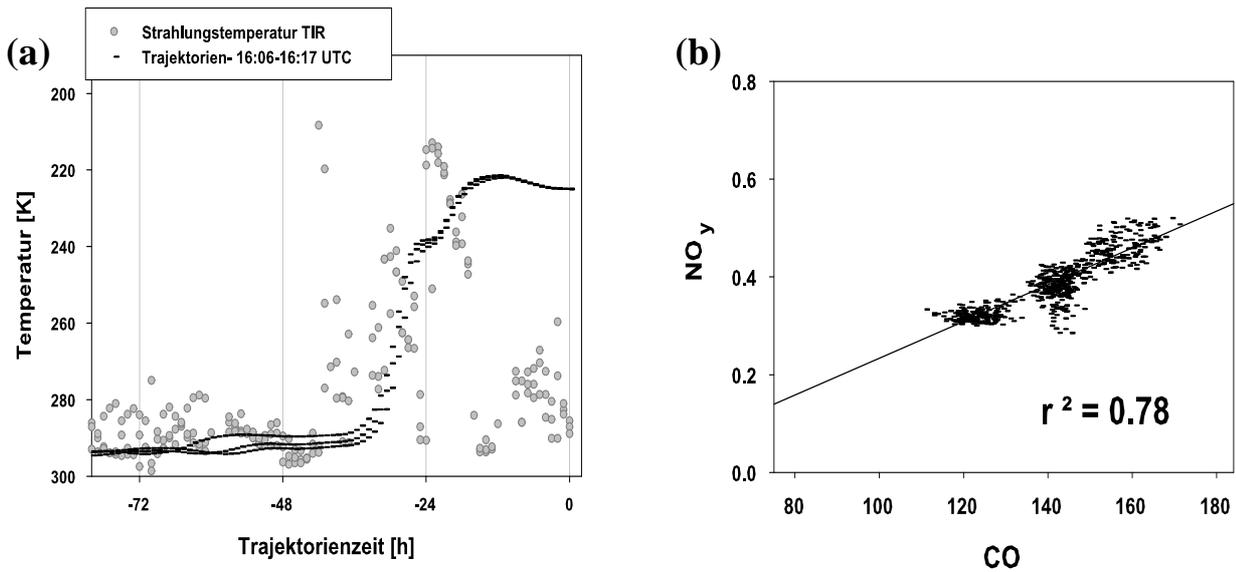


Abbildung 5.13: a) Von GOES 8 IR-Bildern abgeleitete Temperaturen der Wolkenobergrenzen (graue Kreissymbole) und die Temperaturen entlang der Rückwärtstrajektorien (schwarze Symbole). Startzeiten der Rückwärtstrajektorien = 0 im Zeitraum von 16:06 - 16:17 UTC. Minimale Wolkentemperaturen ($TIR < 225$ K) etwa 24 h vor den Messungen.

b) Zugehörige CO-NO_y-Korrelation vom 17.03.2000.

empfohlen, wenn fast alle hochreichende Konvektionsereignisse erfasst werden sollen. Für die Satellitenbilddauswertung bei INCA wurde ein oberes Temperaturlimit von 225 K gewählt, um zum einen aktive konvektive Zellen zu erfassen und zum anderen mindestens die Falconflughöhe zu erreichen.

Um die Wolkenobergrenzen mit den Transportwegen, die die beobachteten Luftmassen vor der Messung zurückgelegt haben, vergleichen zu können, wurde entlang der Trajektorie die aktuelle Luftpaketposition zum Zeitpunkt der GOES-Aufnahme durch Interpolation ermittelt. Nach dieser Synchronisation konnte für jeden Zeitschritt der 10 Tages-Rückwärtstrajektorie (jeweils 1 h) die dazugehörige Wolkenhöhe bestimmt werden. Ein konvektiver Einfluss wird angenommen, wenn sich die Wolkenobergrenze (max. 225 K bei ausgesuchten Einzelfällen auch 235K) genauso hoch oder höher als die Trajektorie befindet.

In Abbildung 5.13a) sind die Trajektorien- und Strahlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Zeit, die zwischen dem Beobachtungszeitpunkt und dem letzten konvektiven Ereignis vergangen ist, dargestellt. Die Luftmassen, die von der Falcon zwischen 16:06 und 16:17 UTC vermessen wurden, zeigen nach den ECMWF-Trajektorien vor ungefähr einem Tag eine Aufwärtsbewegung von der Grenzschicht bis in die obere Troposphäre (Abbildung 5.13 a). Etwa zur selben Zeit (ab 11 Uhr Lokalzeit) wurden hochreichende Wolken im Satellitenbild beobachtet mit Temperaturen von bis zu 215 K. Für die Luftmassen, die von diesen hochreichenden Wolken beeinflusst wurden, wurde eine kompakte Korrelation von CO und NO_y von $R^2 = 0.78$ gefunden (Abb. 5.13b). Dies bestätigt, dass die Luftmassen aus der Grenzschicht stammen. Das Fallbeispiel zeigt, dass das Kriterium < 225 K geeignet ist, um hochreichende Konvektion identifizieren zu können.

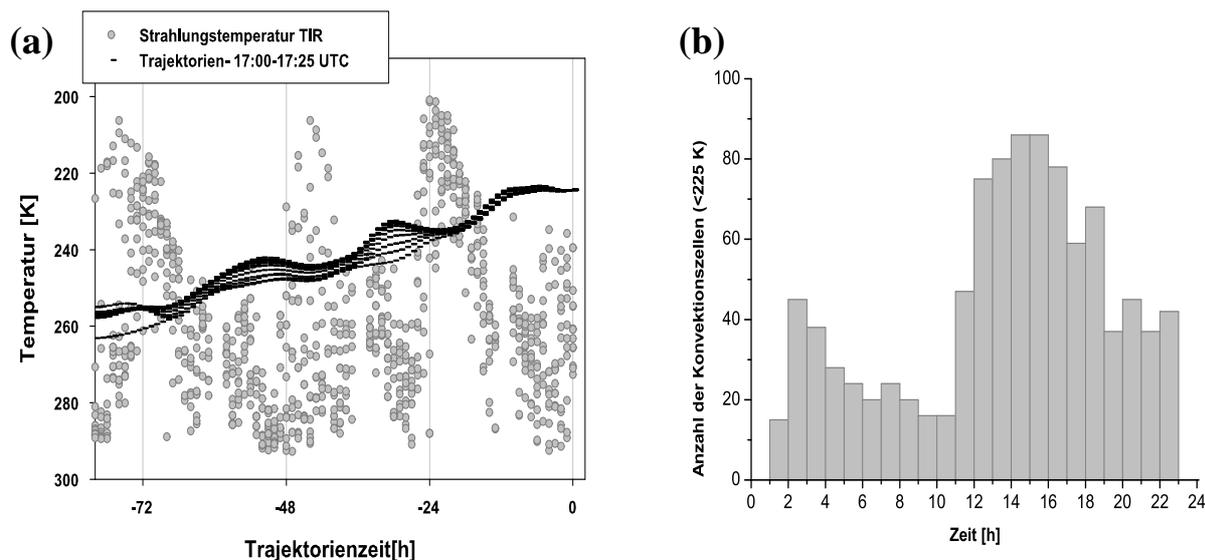


Abbildung 5.14: a) Von GOES 8 IR-Bildern abgeleitete Temperaturen der Wolkenobergrenzen (graue Kreissymbole) und die Temperaturen entlang der Rückwärtstrajektorien (schwarze Symbole). Startzeiten der Rückwärtstrajektorien = 0 im Zeitraum von 17:00-17:25 UTC.

b) Histogramm der Konvektionsereignisse <225 K entlang aller Rückwärtstrajektorien des Panama-Lima-Fluges am 17.03.2000. Deutlicher Tagesgang mit der höchsten Konvektionsaktivität am frühen Nachmittag (15 Uhr lokale Zeit).

In Abbildung 5.14a) sind Rückwärtstrajektorien von 17:00-17:25 Uhr dargestellt, die auf eine Hebung der Luftmassen von etwa 7.5 km bis auf etwa 11.8 km innerhalb der letzten drei Tage hinweisen. Anhand der Wolkentemperaturanalyse war die letzte Beeinflussung dieser Luftmassen durch Vertikaltransport von der Grenzschicht bereits am Nachmittag des Vortages (bei ca. -24 h; $TIR < 210$ K). Eine weitere Beeinflussung der Luftmassen kann gemäß der Abbildung ebenfalls 2 Tage bzw. 3 Tage zuvor stattgefunden haben. An diesem Beispiel ist gut der Tagesgang der tropischen Konvektion abzulesen. Dieser wird noch deutlicher, wenn alle Konvektionsereignisse ($TIR < 225$ K entlang den Trajektorien) in Abhängigkeit von der lokalen Tageszeit wie in Abbildung 5.14b) dargestellt werden. Das Histogramm zeigt, dass in den Nachmittagsstunden die größte Wahrscheinlichkeit besteht, mit der Trajektorie auf ein konvektives Ereignis zu treffen. Ein wesentlich schwächer ausgeprägtes Maximum ist um etwa 3 Uhr früh zu finden. Dieser Tagesgang stimmt gut mit den Maximas der hochreichenden Konvektionsereignisse (< 210 K) und hohen Konvektionssystemen (< 235 K) bei LBA überein [Machado et al., 2002].

Zusammenfassend zeigt Abbildung 5.15 für jede Rückwärtstrajektorie entlang des Flugweges der Falcon den Ort der jüngsten Konvektion (Symbole zeigen Altersklassen der Luftmassen à 6 h an). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden je Konvektionssystem beispielhaft eine Trajektorie gewählt, deren Verlauf von der Falconposition bis zum letzten Konvektionsereignis dargestellt wurde. Die Temperaturvergleichsmethode ($TIR < T_{Trajektorie}$) zeigt für den tropischen Flugabschnitt, dass innerhalb der letzten 3 Tage jede untersuchte Luftmasse durch Konvektion beeinflusst worden ist.

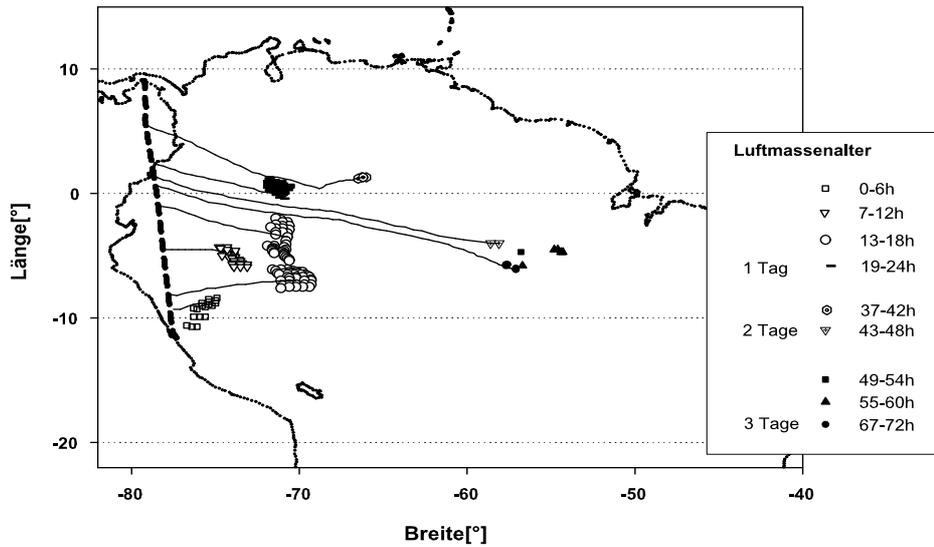
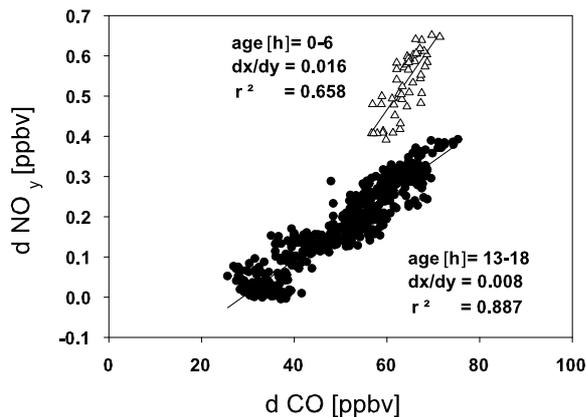


Abbildung 5.15: Karte von Südamerika mit Darstellung der jüngsten Konvektionen, die die vermessenen Luftmassen beeinflusst haben. Der Falcon Flugweg ist dargestellt als gestrichelte Linie, von der aus einzelne Trajektorien bis zum Ort der nächsten CBs (<235 K) führen. Die Wolkenkomplexe sind entsprechend der Entfernung zur Falcon in Altersklassen ≈ 6 h durch verschiedene Symbole gekennzeichnet.

In der meteorologischen Einführung wurden verschiedene Strömungsverhältnisse im Amazonasgebiet beschrieben, mit denen bevorzugte Konvektionsgebiete verbunden sind. Diese können nun durch die Identifizierung der Konvektionszellen veranschaulicht werden. Untersucht man die Anordnung der Wolkenkomplexe in Abbildung 5.15, fällt das weit ausgedehnte Wolkenband bei etwa 70°W , das etwa 13-18 h vor der Messung aufgetreten ist (markiert durch Kreissymbole), auf. Dieses mesoskalige konvektive System erstreckt sich von etwa 3.5°S von Norden nach Süden und orientiert sich südlich von 5°S in südöstlicher Richtung. Eine Nordwest-Südostorientierung weist auch das Wolkenband bei etwa 5°S und 74°W auf (Dreiecksymbole in Abb. 5.15), das in seiner gesamten Ausdehnung in dem dazugehörigen Satellitenbild (Abbildung 5.16) zu sehen ist. Diese Muster sind charakteristisch für das sogenannte Westwindregime, das während des Falconüberfluges bestimmend war [Petersen et al., 2001].

Die über den Tropen gefundenen Korrelationen von Spurengasen, können den einzelnen Wolkenkomplexen zugeordnet werden, die in Abb. 5.15 mit verschiedenen Symbolen gekennzeichnet sind. Je nach Abstand der Wolkenkomplexe zur Falconroute ergeben sich verschiedene Altersklassen. Für die verschiedenen Zeiten, die vergangen sind, seitdem das Luftpaket das letzte Mal durch Konvektion beeinflusst wurde, wurden jeweils kompakte CO-NO_y -Korrelationen gefunden. Dies weist auf Vertikaltransport von der Grenzschicht hin, da sich die NO_y - und CO -Quellen hauptsächlich am Boden befinden. Für Konvektionssysteme mit vergleichbaren Hintergrundkonzentrationen sind die $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ -Korrelation in Abhängigkeit vom Luftmassenalter in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Korrelationen, bei denen sich starke Abweichungen von einer linearen Re-



Altersklasse	0-6h	13-18 h	19-24h
$\Delta \text{NO}_y / \Delta \text{CO}$	0.016	0.008	0.004
r^2	0.61	0.89	0.78

Tabelle 5.1: ΔCO - ΔNO_y - Korrelationen in Abhängigkeit vom Alter der Luftmasse (für Konvektionssysteme aus Abbildung 5.15). Links abgebildet das jüngste Konvektionsereignis (0-6h) im Vergleich zu älteren Luftmassen (13-18h).

gression abzeichnen (Hinweis auf *in situ* Quellen wie Blitze-Fallstudie in Abschnitt 5.3.2.2), sind nicht in der Zusammenstellung enthalten. Sowohl in der Abbildung als auch in der Tabelle wird deutlich, dass die Steigung bei den jüngsten Luftmassen am stärksten ist. Ältert diese Luftmasse, nimmt die NO_y -Konzentration im Vergleich zum langlebigeren CO wesentlich schneller ab und führt zu geringeren Steigungen.

Die während INCA gemessenen Steigungen sind selbst in Luftmassen, die erst wenige Stunden alt sind, relativ gering (0.016 @ Luftmassenalter von max. 6h). Dies kann zum einen daran liegen, dass im Gegensatz zu CO ein großer Teil der NO_y -Konzentrationen bereits von trockener Deposition in Bodennähe sowie durch Auswaschprozesse (meist in Form von HNO_3) verloren gehen kann. Nasse Deposition spielt bei Vertikaltransport eine große Rolle, da die maximale Regenintensität mit der maximalen Entstehungsrate von Konvektionszellen zusammenfällt (nach TRMM-Satellitenbilderauswertung von Machado et al. [2002] ; latitude range $\pm 40^\circ$). Zum anderen lässt dies vermuten, dass in der Grenzschicht der südlichen Tropen der Einfluss von Industrie oder anderen anthropogenen Quellen wesentlich geringer ist als auf der Nordhemisphäre. Waldbrände im Amazonasgebiet sind aufgrund der häufigen Regenfälle nahezu auszuschließen. Bodenmessungen in Rondonia während des LBA-Experimentes 2000 (Quadrat in Abb. 5.9) zeigten, dass die CO- und NO_y -Konzentrationen von biogenen Emissionen bestimmt werden und nur ein geringer Anteil Emissionen aus Industrie und Verkehr zuzuordnen ist [Gatti et al., 2001]. Typische Werte in Bodennähe betragen 100-200 nmol/mol CO und 0.05-0.1 nmol/mol NO. Diese Mischungsverhältnisse stimmen gut mit den INCA-Beobachtungen von Luftmassen überein, die aus der Grenzschicht stammen.

5.3.2.2 Konvektion in Verbindung mit Blitzen

Bei der starken konvektiven Aktivität in den Tropen ist auch eine erhöhte Blitzaktivität zu erwarten. Die Klimatologie der Blitzdichte zeigt für die Regenzeit südlich des Äquators bis etwa 10°S insbesondere für die Längengrade zwischen 78°W und 70°W erhöhte Werte (Maximalwerte von >3 Blitze/ km^2/Monat bei ca. 77°W [Petersen et al., 2001]). Innerhalb dieses Gebietes konnten für den INCA-Panama-Lima-Flug mit Hilfe der GOES-Satellitenbilder aktive konvektive Zellen nachgewiesen werden. Nun stellt sich die Frage, ob diese Zellen auch blitzaktiv waren und bei den

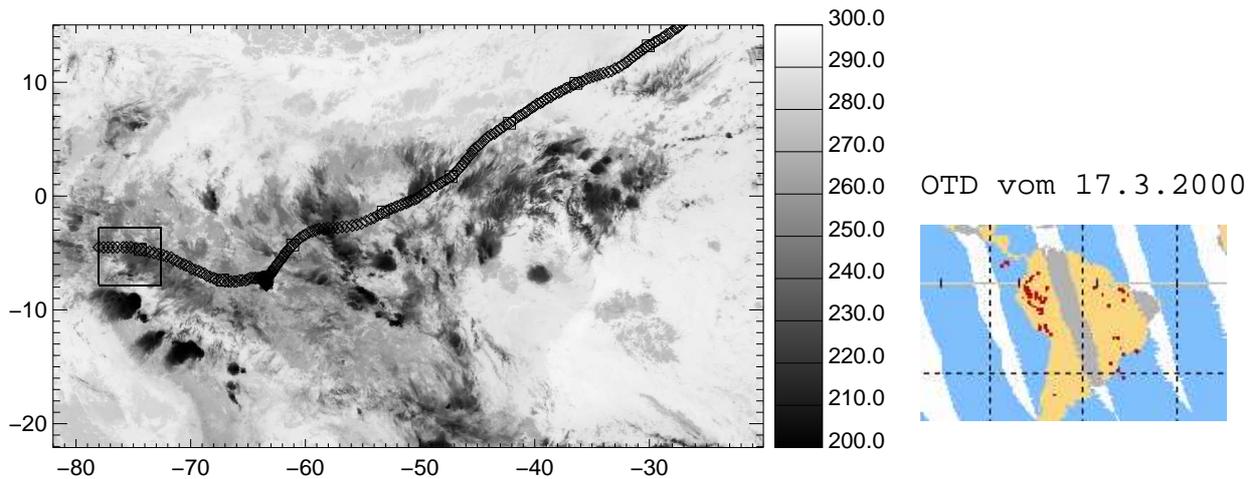


Abbildung 5.16: GOES 8 Satellitenbild vom 17.03.2000 um 08:15 UTC. Dargestellt sind die Temperaturen der Wolkenobergrenzen (schwarz TIR < 210; weiß TIR > 300). Das schwarze Rechteck umrahmt einen hochreichenden Wolkenkomplex (dunkelgrau), der zwischen 8:15 und 9:15 starke Blitzaktivität gemäß dem OTD Detector zeigte. Die schwarzen Quadrate markieren den Verlauf einer Trajektorie, die den blitzaktiven konvektiven Wolkenkomplex zum Zeitpunkt der Aufnahme schneidet.

Falconmessungen NO- bzw. NO_y-Konzentrationserhöhungen hervorriefen.

Während des Panama-Lima Fluges wurde zwischen 17:28 und 17:40 UTC (4-6°S Breite) auffallend hohe mittlere NO- und NO_y-Volumenmischungsverhältnisse von 1.3 bzw. 2.8 nmol/mol beobachtet (Abbildung 5.17a). Die Rückwärtstrajektorien in Verbindung mit den GOES-8 Satellitenbildern zeigen, dass diese Luftmassen etwa 8 Stunden vor den Messungen von hohen konvektiven Wolken beeinflusst wurden (∇-Symbole in Abbildung 5.15). Dieses Gebiet ist in dem Satellitenbild von 8:15 UTC (Abbildung 5.16) mit einem Rechteck gekennzeichnet. Die Abbildung zeigt

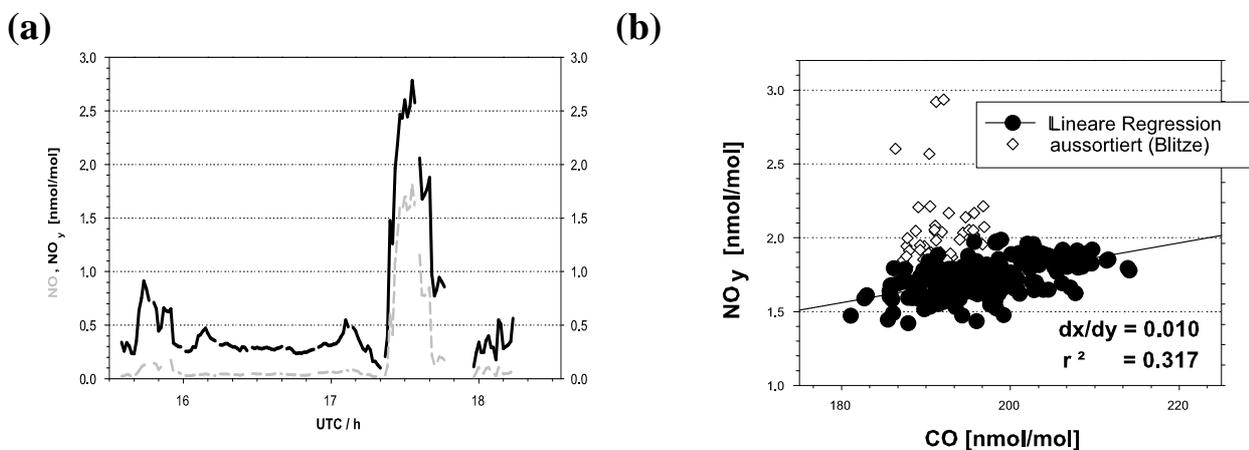


Abbildung 5.17: a) Stickoxidkonzentrationen während des Panama-Lima-Fluges am 17.03.2000. b) Δ CO in Abhängigkeit von Δ NO_y für Luftmassen, die durch Konvektion und zusätzlich von Blitzen beeinflusst wurden; Lineare Regressionen ausschließlich für die hochtransportierte Grenzschichtluft.

zusätzlich den Verlauf der Trajektorie, die den konvektiven Wolkenkomplex zum Zeitpunkt der Satellitenbilddaufnahme schneidet. Die Blitzaktivität dieses Konvektionsgebiet wurde mit Hilfe des optischen transient Detectors (OTD) überprüft. Eine Überlagerung der zu diesem Zeitpunkt vom Satelliten aus beobachteten Blitzpositionen mit dem IR-Bild zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den höchsten konvektiven Zellen und den Blitzaktivitätszentren. Abbildung 5.17b) zeigt die CO-NO_y-Korrelation der Luftmassen, die nachweislich von Blitzen beeinflusst wurden. Die aufgrund von Blitzen erhöhten NO_y-Werte (> 2 nmol/mol) treten bei etwa konstanter CO-Konzentration auf und zeigen keine Abhängigkeit von CO. Die restlichen Datenpunkte (schwarz in Abb. 5.17b)) zeigen eine lineare Abhängigkeit, welche Transport von Grenzschicht-CO und NO_y in die oberer Troposphäre durch Konvektion anzeigt.

Folglich konnte nachgewiesen werden, dass die hohen NO- und NO_y- Mischungsverhältnisse sowie das hohe NO/NO_y-Verhältnis von 0.59 mol/mol, die zwischen 4-6°S Breiten beobachtet wurden, durch Blitze verursacht wurden. Blitzaktivitäten in mesokaligen konvektiven Systemen, die mehr als ein bis 2 Tage vor den Messungen die Luftmassen beeinflussten, können aufgrund der relativ kurzen Lebenszeit von NO_x nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden.

5.3.3 Vergleich mit früheren Messungen und interkontinentaler Transport

Zur selben Jahreszeit wie die INCA Kampagne fand auch die TROPOZ II Kampagne statt. Die TROPOZ II Daten wurden auf dieselbe Weise wie der INCA Datensatz gemittelt (>7 km und alle 4°) und in Abbildung 5.3 als Medianwerte dargestellt. Über den südamerikanischen Tropen wurden wie bei der INCA-Kampagne erhöhte CO-, NO_y- und niedrige O₃-Werte beobachtet. Die größten Abweichungen wurden bei den NO-Werten aufgrund der geringeren Lebenszeit und hohen Variabilität beobachtet. Die gute Übereinstimmung der beiden Flugzeugmessreihen hat mehrere Ursachen. Zum einem fanden beide Kampagnen zur selben Jahreszeit statt und die meteorologische Bedingungen (Bolivianisches Hoch) sind vergleichbar. Zum anderen ist der Verlauf der Rückwärtstrajektorien ähnlich und deutet wie bei INCA einen Vertikaltransport über dem Amazonasbecken in Verbindung mit einer antizyklonalen Höhenströmung an. Jonquieres und Marengo [1998] schließt Waldbrand als Emissionsquelle aus, da Emissionen beispielsweise aus Venezuela zunächst die ITKZ überqueren müssten. Die hohen Niveaus von CO und CH₄ in der oberen Troposphäre und niedrigere Werte in der mittleren Troposphäre führte Jonquieres und Marengo [1998] darauf zurück, dass hochreichende Konvektion belastete Grenzschichtluft in die antizyklonale Höhenströmung einführte und daraufhin weiträumig verteilte.

Eine weitere Flugzeugkampagne, die über den südamerikanischen Tropen in der Regenzeit stattfand war ABLE 2B (*Amazon Boundary Layer Experiment*; April bis Mai 1987; maximale Flughöhe 6km). Die ABLE 2B Flugzeugmessungen über Manaus bis zur Amazonasmündung in den Atlantik ergaben nach Ausschluss von lokalen Quellen typische CO-Werte von 85 und 115 nmol/mol (1500 m Höhe) [Harriss et al., 1990]. Minimumwerte zwischen 75-83 nmol/mol CO wurden während ABLE 2B in der Küstenregion gemessen, wenn die östliche Passatströmung Luftmassen vom Atlantik herantransportierte (vgl. INCA-Tropenprofile Abb. 5.11). Das höhere CO-Niveau

bei Inlandmessungen in der unteren Troposphäre deutet an, dass der Regenwald direkt oder indirekt (z.B. über Isoprenoxidation) eine signifikante CO-Quelle darstellt [Harriss et al., 1990]. Die negative Korrelation zwischen CO und O₃ in Bodennähe (ca. 6-12 nmol/mol O₃ am Boden gegenüber 16-25 nmol/mol O₃ in der freien Troposphäre) zeigt, dass der Regenwald als starke Ozonsenke (photochemisch, durch Photolyse und Deposition) wirkt [Gregory et al., 1990]. Schneller Vertikaltransport von ozonarmer Grenzschichtluft in die Tropopausenregion erklärt auch die relativ niedrigen Ozonwerte von 21-48 nmol/mol, die während des Tropenüberfluges während INCA gemessen worden sind.

Positive CO-O₃-Korrelationen wurden während ABLE 2B lediglich beobachtet, wenn Luftmassen aus der Nordhemisphäre in das Amazonasbecken transportiert wurden. Episoden mit erhöhten CO- und O₃-Werten aufgrund von Ferntransport von Schadstoffen aus Westafrika traten während ABLE 2B auf, wenn die nordafrikanische subtropische Antizyklone stark ausgeprägt war und gleichzeitig die südamerikanische Antizyklone sich abschwächte [Harriss et al., 1990]. Während der südamerikanischen Regenzeit werden in Afrika nördlich des meteorologischen Äquators bis zur Sahelzone vermehrt Waldbrände verzeichnet [Galanter et al., 2000]. Sobald die Abgasfahnen dieser Waldbrände sowie großer Industriestädte wie Lagos in die freie Troposphäre gelangen, können sie über die tropische Ostwindströmung über den Atlantischen Ozean bis nach Südamerika transportiert werden. Edwards et al. [2003] zeigte anhand von Satellitendaten von MOPITT (Measurement of Pollution in the Troposphere), dass während der gesamten südamerikanischen Regenzeit in 2000/2001 CO-Emissionen von Westafrika bis zur Nordküste von Südamerika transportiert wurden. Bleibt die Abgasfahne nördlich der ITKZ, kann sie zusammen mit Emissionen von Waldbränden der südamerikanischen Nordküste (z.B. Brände in Venezuela vom Satelliten beobachtet am 15. März 2000; OSEI *Operational Significant Event Imagery*) bis in den Pazifischen Ozean transportiert werden. Andererseits können je nach Durchlässigkeit der interhemisphärischen Barriere (ITKZ) die Schadstoffe in die antizyklonale Strömung über dem Amazonasgebiet gelangen. Das MOPITT-Komposit für den Monat März 2000 bestätigt auch für die Periode der INCA-Messungen einen Transport von CO-Emissionen in 700 hPa über den Nordatlantik bis in die südamerikanische Tropen (Abb. 5.18). Außerdem ist bei dieser globalen Darstellung deutlich die höhere CO-Belastung der Nordhemisphäre zu erkennen, die lediglich in Regionen wie den Amazonas, Afrika und Indonesien in die Südhemisphäre gelangt. MOPITT-Daten der INCA-Messzeit (17-18. März 2000 nicht abgebildet) zeigen auch in der oberen Troposphäre CO-Erhöhungen über den südamerikanischen und afrikanischen Tropen. Dies ist auf den starken vertikalen Transport in der Nähe der ITKZ zurückzuführen.

Ein Beitrag von westafrikanischen Emissionen in Südamerika während des INCA-Fluges von Panama nach Lima ist auch anhand der 10-Tages-Rückwärtstrajektorien in der Nähe des Äquators zu erkennen. Danach dauert der Transport von Westafrika bis Südamerika in der unteren bis mittleren Troposphäre etwa 1 Woche (vgl. Abbildung 5.12). In den südamerikanischen Konvektionsgebieten erfahren diese Luftmassen starke Aufwärtsbewegungen bis in die obere Troposphäre. Trajektorienrechnungen mit dem Modell FLEXPART von Stohl et al. [2002b] für das Jahr 2000 bestätigen,

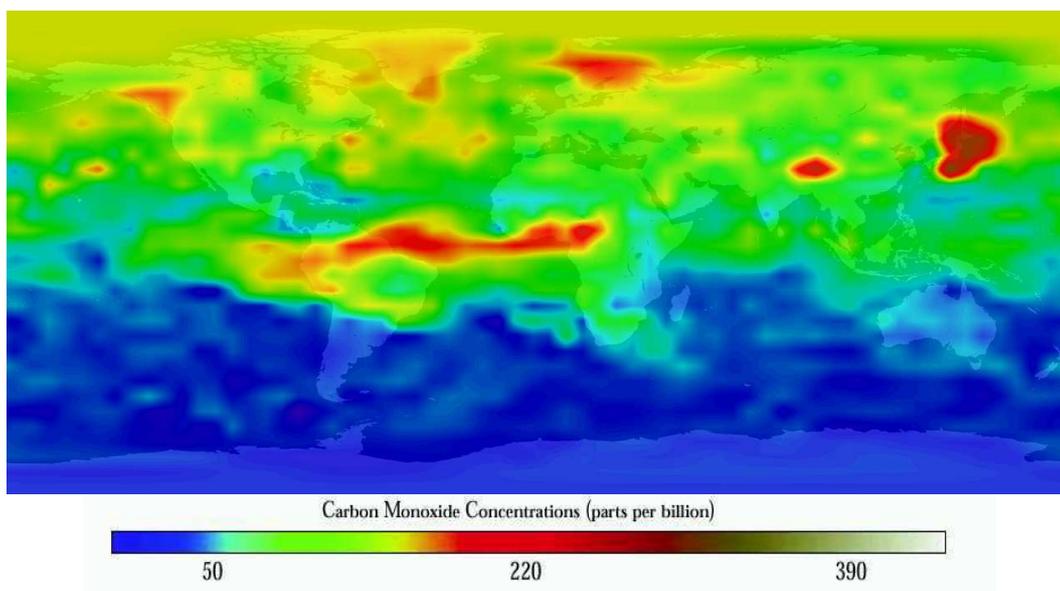
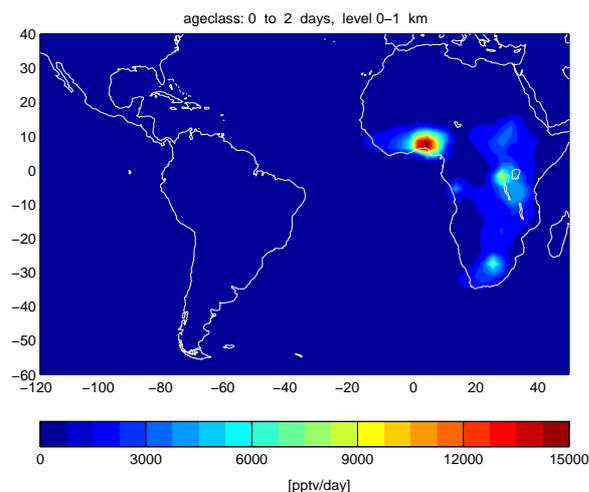


Abbildung 5.18: MOPITT CO-Komposit für den Monat März in 700 hPa bzw. 4.5 km Höhe. Übernommen aus <http://www.atmosph.physics.utoronto.ca/MOPITT/movies.html>

a)



b)

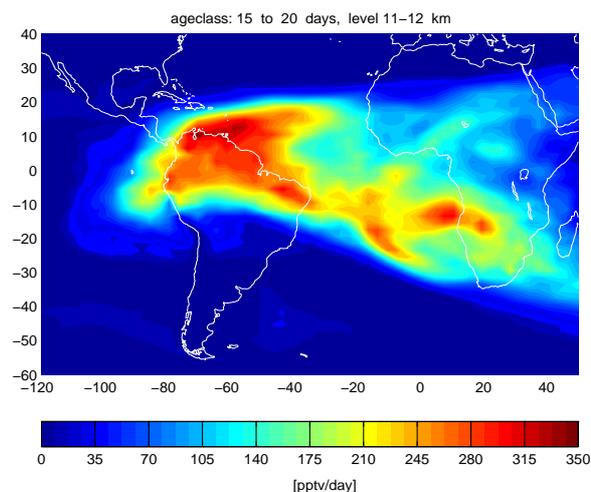


Abbildung 5.19: Interkontinentaler Transport von Afrika nach Südamerika a) CO Quelle in Westafrika zu Beginn der Simulation Anfang März 2000 (nur Berücksichtigung von Industrie und Verkehr) b) Altersklasse 15-20 Tage in 11-12 km Höhe; Abbildungen zur Verfügung gestellt von Andreas Stohl, Sabine Eckhardt und Paul James von der technischen Universität München Weihenstephan, Lehrstuhl für Bioklimatologie und Immissionsforschung; Filme im Internet abrufbar unter <http://www.forst.tu-muenchen.de/EXT/LST/METEO/itct/itct.html>

dass in Südamerika passive Tracer wie CO in nur wenigen Tagen nach oben transportiert und innerhalb von 6-8 Tagen gleichmäßig über die gesamte freie Troposphäre verteilt werden. Berechnungen zum interkontinentalen Transport zeigen für den Monat März 2000 eine CO-Abgasfahne von Westafrika (Haupt CO-Quelle bei etwa 10°E an der westafrikanischen Küste im Einfluss-

gebiet der Millionenstadt Lagos, Nigeria; siehe Abb. 5.19), die innerhalb von etwa 10 Tagen die südamerikanische Küste erreichte. Abbildung (5.19) zeigt für die Zeitperiode 15-20. März 2000 und den Höhenbereich zwischen 11-12 km den Verlauf der Abgasfahne, die sich am 1. März 2000 mit Maximalkonzentrationen von 150 nmol/mol über der CO-Hintergrundkonzentration in Westafrika ausbreitet. Da in dieser Simulation keine Waldbrandquellen berücksichtigt wurden, sind aufgrund des interkontinentalen Transportes höhere CO-Zunahmen gegenüber der südamerikanischen Hintergrundkonzentration zu erwarten.

5.3.4 Messungen beim Rücktransfer

Während des Rücktransfers von Punta Arenas nach Oberpfaffenhofen wurde wie beim Hinflug eine Erhöhung des Grenzschichttracers CO im Gebiet der südlichen Tropen beobachtet. Die erhöhte CO-Konzentrationen in der oberen Troposphäre war sehr wahrscheinlich den gesamten letzten Monat vorhanden und wurde aufgrund der synoptischen Bedingungen über die ganze Breite des Kontinentes verteilt. Die relativ geringen Ozonwerte (<40 nmol/mol) erklären sich durch Aufwärtstransport von ozonarmer Grenzschichtluft. Dies bestätigen die Vertikalprofile von Foz do Iguazu in Abbildung 5.21, die typische Werte zwischen 10 und 30 nmol/mol O_3 in Bodennähe zeigen. Betrachtet man die CO-Profile von Foz do Iguazu und Recife, unterscheiden sich die Werte vor allem in der unteren Troposphäre. Während Foz do Iguazu im Landesinneren liegt (Dreiländereck Brasilien/Argentinien/Paraguay) und kontinentale Luftmassen aufweist, wird die Küstenstadt Recife in der unteren bis mittleren Troposphäre maritim beeinflusst. Im Gegensatz zu den West- bzw. Ostküstenstädten zeigt das Spurengasprofil von Foz do Iguazu deutlich erhöhte CO Werte

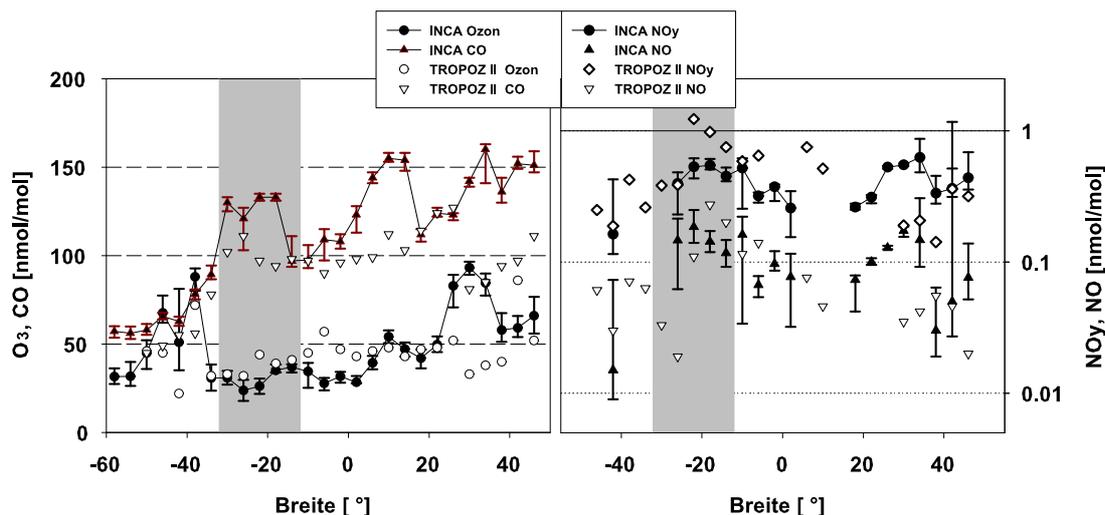


Abbildung 5.20: Meridionale Spurengasverteilungen in der oberen Troposphäre (>7 km) während des INCA Überflugs von Punta Arenas nach Oberpfaffenhofen. Dargestellt sind Medianwerte über 4° mit den dazugehörigen 25 % bzw. 75 % Perzentilwerten. Die INCA Daten werden mit dem Meridionalchnitt der TROPOZ II-Kampagne (Januar 1991) verglichen.

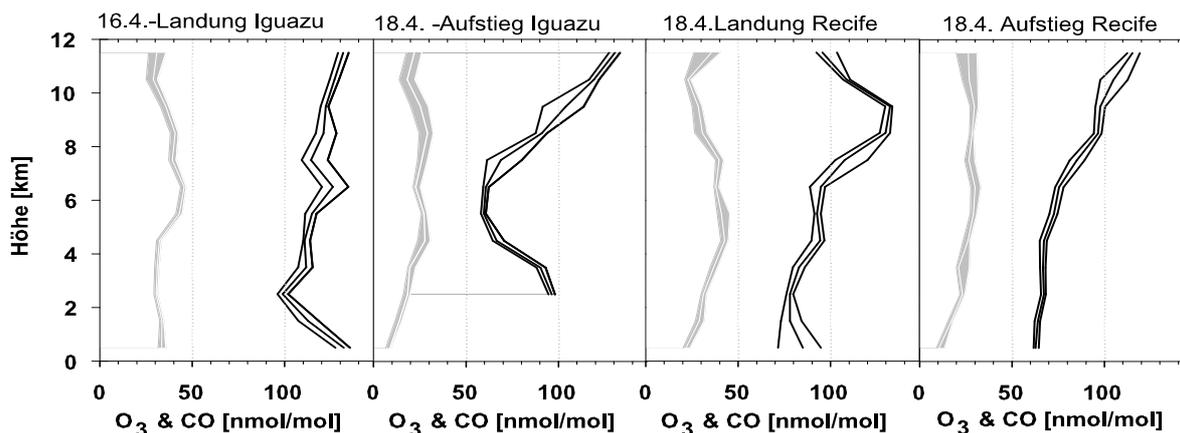


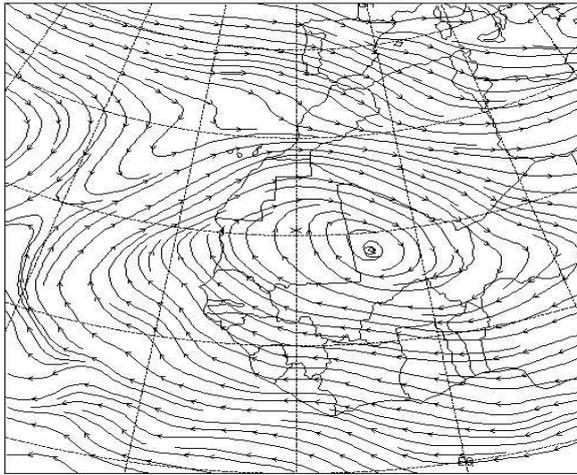
Abbildung 5.21: O₃- und CO-Vertikalprofile (Median, 25%- und 75%-Perzentile) gemessen während des Rücktransfers über Foz do Iguazu und Recife, Brasilien.

in der Grenzschicht (>130nmol/mol). Am 18.4.2000 wurde beim Aufstieg von Foz do Iguazu ein C-Profil mit niedrigen CO-Werten von etwa 60 nmol/mol in der mittleren Troposphäre gegenüber höheren CO-Werten (>130 nmol/mol) in der oberen Troposphäre beobachtet. Dies spricht für einen Vertikaltransport von Grenzschichtluft in die obere Troposphäre. Die Vertikalprofile über Recife (8.1 °S/34.9 °W) zeigen, dass die über den südamerikanischen Kontinent zirkulierende CO-Schicht (in Höhen > 8km) im Nordosten Brasiliens bis zum Atlantik reicht. Die relativ niedrigen Werte unterhalb von 7 km kann durch die Küstenlage erklärt werden.

Vergleicht man die beobachtete Meridionalverteilung mit den TROPOZ II-Daten, erkennt man ebenfalls eine Erhöhung der CO- bzw. NO_y-Werte über den Tropen. Das Vertikalprofil von TROPOZ II über Porto Alegre (30 °S, 51.1 °W) weist wie bei der kontinental beeinflussten INCA-Vertikalmessung ein C-Profil mit einer starken Zunahme der Konzentrationen oberhalb von 7 km auf (von 50-60 bis zu 110-120 nmol/mol CO [Jonquieres et al., 1998]). Die gute Vergleichbarkeit der Messungen und Trajektorien der Luftmassen bei beiden Kampagnen bestätigt, dass die Schadstoffhöhung in der oberen Troposphäre der südamerikanischen Tropen ein typisches Phänomen während der Regenzeit ist.

Signifikante Unterschiede der INCA-Beobachtungen im Vergleich zu TROPOZ II sind jedoch in den Ozonwerten bei etwa 8°S zu erkennen. Das dazugehörige Vertikalprofil wurde wie bei INCA über Recife gemessen (nicht abgebildet). Die Ozonkonzentrationen steigen von etwa 10 nmol/mol am Boden innerhalb der unteren 3 km auf Werte über 60 nmol/mol an und betragen bis in die obere Troposphäre zwischen 50 und 70 nmol/mol. Nach den Trajektorienrechnungen befanden sich die Luftmassen der mittleren Troposphäre vor etwa 8-10 Tagen an der Küste Westafrikas. Aus diesem Grunde verglich Jonquieres et al. [1998] diese hohen Ozonkonzentrationen mit der Vertikalverteilung, die an der Küste Westafrikas (Landung in Abidjan zwei Tage nach Recifeflug am 27.1.1991) gemessen wurde, und fand eine ähnliche vertikale Ozonverteilung. Daraus wurde geschlossen, dass während der TROPOZ II Kampagne ein Ferntransport von Waldbrandemissionen von den westafrikanischen Tropen nach Südamerika stattgefunden hat.

a)



b)

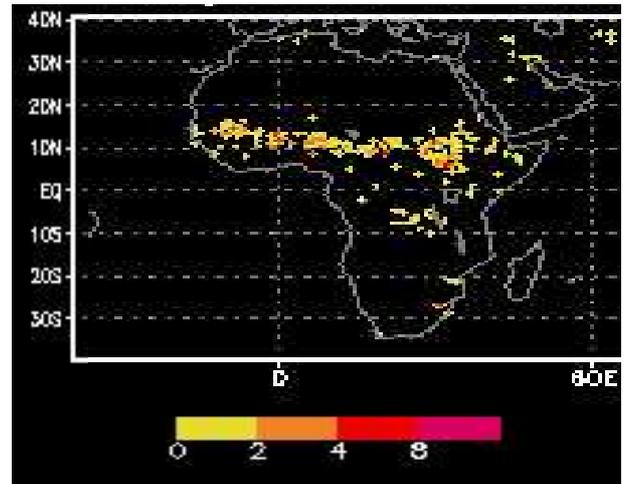


Abbildung 5.22: a) Stromlinienbild von 18 Uhr 18.4.2000 von der NOAA Air Resources Laboratory- Internetzugang unter <http://www.arl.noaa.gov/ready/disclaim.html>

b) Anzahl der afrikanischen Feuer beobachtet von TRMM für den Monat April 2000

5.3.4.1 Einfluss von westafrikanischen Brandemissionen

Während des INCA- Fluges von Recife zu den Kapverden wurde während des Aufstieges keine signifikante O_3 -Erhöhung wie bei TROPOZ II beobachtet. Bis zum geographischen bzw. meteorologischen Äquator variieren die CO-Konzentrationen zwischen 100 und 125 nmol/mol ohne signifikante Korrelation zu den O_3 -Werten (max 40 nmol/mol). Auf Höhe des Äquators drehten die Winde von Südwest zu Ostwest (Antipassat der in niedrigeren Höhen als Nordostpassat weht). Innerhalb der Passatregion war die typische Passatinversion anhand von Häufchenwolken (Passatcumuli) zu erkennen, die unter turbulenten Bedingungen bis zur Inversionsgrenze auftreten. Nördlich der ITKZ bestimmte die Sahara Antizyklone, die über Westafrika zentriert ist, die atmosphärische Strömung über den tropischen Ostatlantik. Dieser Einfluss ist klar am Verlauf der Stromlinien bei 500 hPa in Abbildung 5.22 a) zu erkennen.

Abbildung 5.23 zeigt ausgesuchte 5-Tages-Rückwärtstrajektorien zum Flug nach Sal vom 18.4.2000. Die Luftmassen folgen der antizyklonalen Strömung und stammen ursprünglich aus Westafrika. Etwa 4 Tage vor den Messungen befanden sich die Luftmassen entweder in Bodennähe oder in der mittleren Troposphäre, um von dort Richtung ITKZ und anschließend in die obere Troposphäre transportiert zu werden. In etwa 12 km Höhe wurden die Luftmassen innerhalb der letzten 2-3 Tage mit der Antipassatströmung wieder zu höheren nördlichen Breiten transportiert.

Auf der Nordhalbkugel wurde im Übergangsbereich der tropischen Konvergenzzone zur relativ trockenen Sahelzone eine Erhöhung der Spurengase O_3 , CO und NO_y verzeichnet. Für die Atlantikflugstrecke von etwa 5.6°N bis etwa 14.4°N (kurz vor Abstieg zu den Kap Verden) wurde eine positive CO- O_3 -Korrelation ($r^2 = 0.6$ siehe Abbildung 5.23) beobachtet, die auf eine Ozonproduktion in den untersuchten Luftmassen hinweist. Die NO_y -CO-Steigung betrug für den entsprechen-

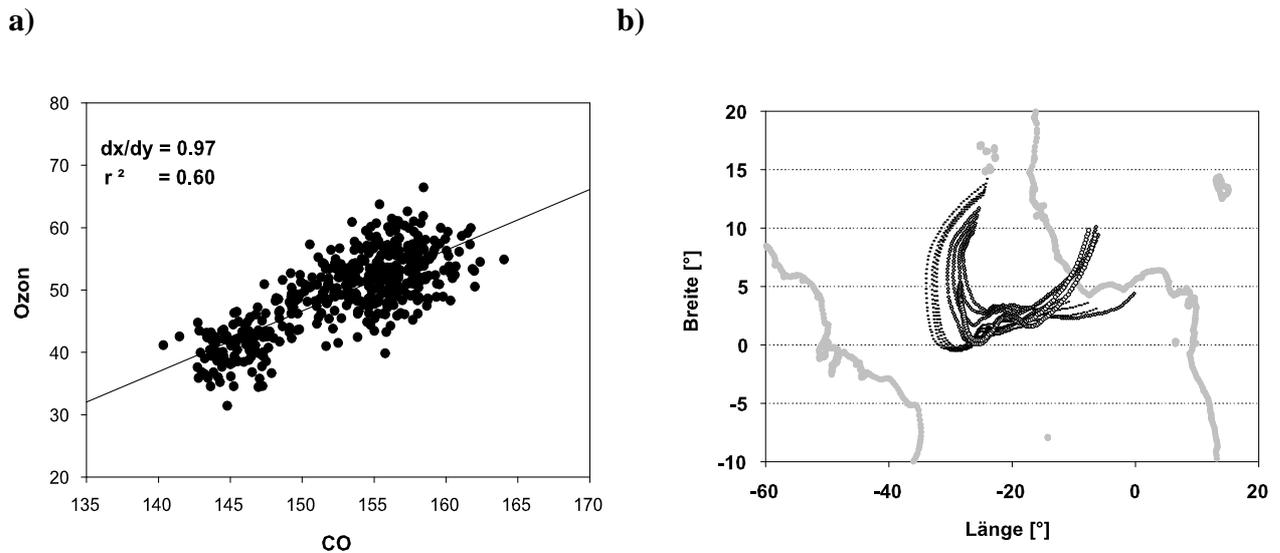


Abbildung 5.23: a) CO-O₃-Korrelation für 10 s Mittelwerte zwischen 5.6 und 14.4 °N
b) Dazugehörige 5-Tages-Rückwärtstrajektorien

den Bereich 0.017 ($r^2 = 0.86$). Ozonvorläufer wie NO_x und CO bzw. Kohlenwasserstoffe stammen sehr wahrscheinlich von Savannenbränden, die zu dieser Jahreszeit in Westafrika von der ITKZ bis zur Sahelzone sehr häufig sind (siehe Abbildung 5.22b). Vergleicht man die CO-O₃-Steigung von 0.97 mit anderen Messungen von Waldbrandemissionen, könnten diese Luftmassen von einer mehrere Tage alten Waldbrandfahne stammen. Mauzerall et al. [1998] gibt typische Steigungen von 0.71 ± 0.12 für 2-5 Tage alte bzw. 0.74 ± 0.9 für über 6 Tage alte Plumes an:

Parameter	Frischer Rauch	junge Brandfahne (max. 1 Tag)	unter 5 Tage alte Brandfahne	~ 1 Woche alte Brandfahne
$\Delta O_3 / \Delta CO$	0.15 ± 0.37	0.32 ± 0.76	0.71 ± 0.12	0.74 ± 0.9

Tabelle 5.2: Mittlere photochemische Erhöhung im O₃ zu CO-Verhältnis [Mauzerall et al., 1998].

Die bei INCA gemessene Abgasfahne fällt in die Altersklasse von über einer Woche, da sich ein Großteil der Luftmassen 5 Tage vor der Messung noch über den Atlantik oder in der mittleren Troposphäre befand. Das von MOPITT beobachtete CO-Feld in etwa 700 hPa in Abbildung 5.24 zeigt, dass die westafrikanische Abgasfahne sich von etwa 10° östlicher Länge bis über den Atlantik bei etwa 35° westlicher Länge erstreckt, was lange Transportzeiten für die in der Nähe der Kap Verden gemessenen Luftmassen vermuten lässt. Verwendet man als weiteren Indikator für Waldbrandaktivität den Aerosol Index von TOMS, kann man im Monatskomposit ebenfalls westliche Ausläufer über dem Atlantik erkennen, die gut mit der gemessenen Spurengaserhöhung während des Flugabschnittes vor Sal übereinstimmen.

Bei der Landung in Sal wurde zwischen 6 und 4.5 km eine signifikante Erhöhung der O₃- und CO-Konzentration beobachtet (siehe Abbildung 5.25a). Die Korrelation der beiden Spezies ergab

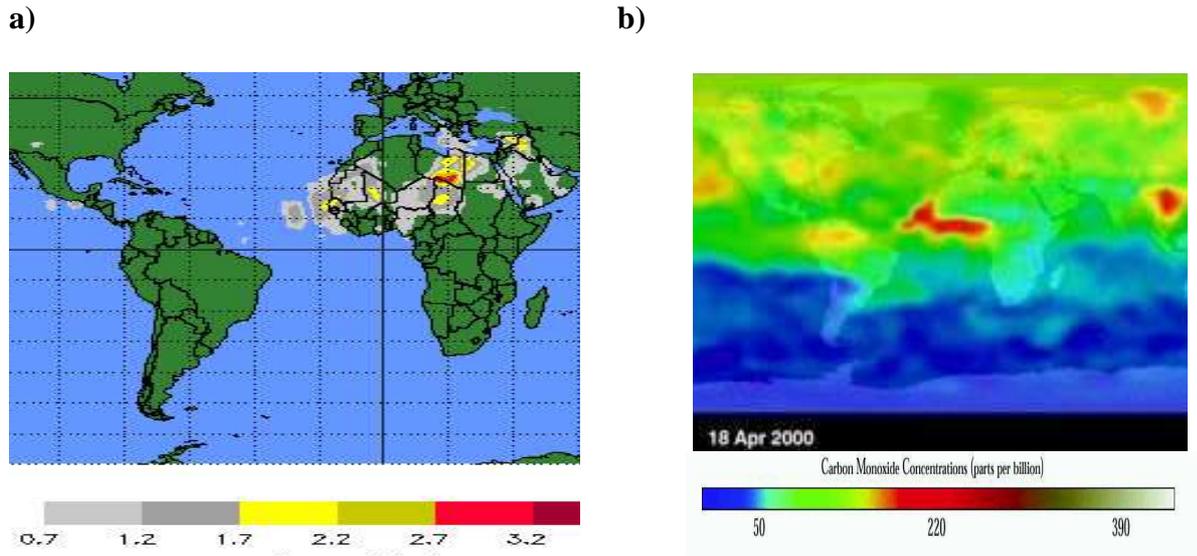


Abbildung 5.24: a) TOMS-AerosolIndex am 18. April 2000 b) MOPITT-CO-Messungen vom 18. April 2000 in 700 hPa

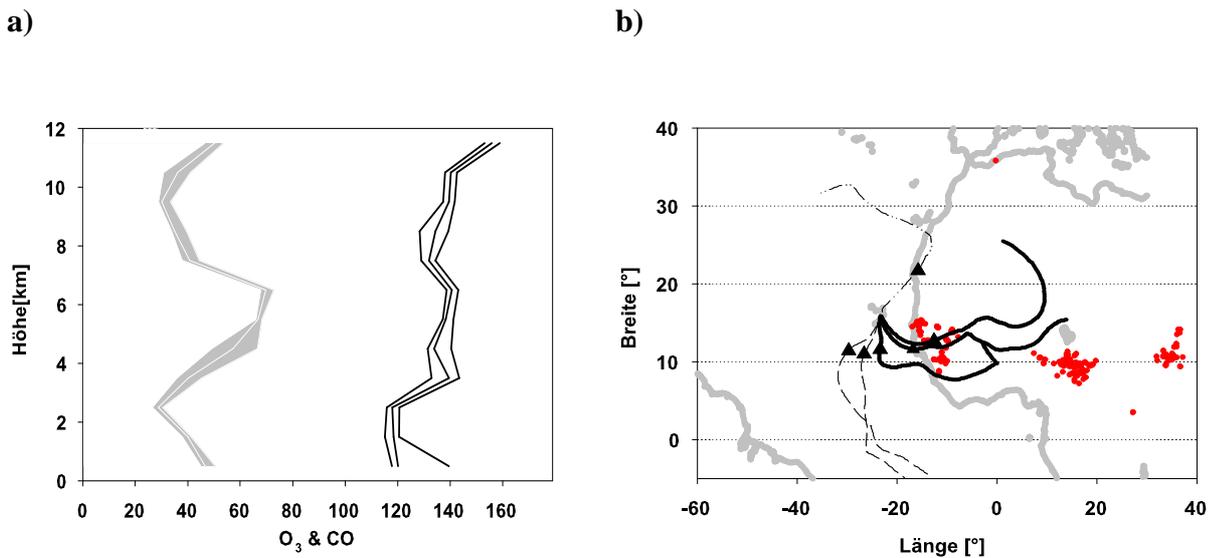


Abbildung 5.25: a) CO- und O₃-Profil über Sal b) Trajektorien von 7.5, 6.7, 6, 5.2, 4.6 und 1km Höhe (Obere Höhen gestrichelte Linien, tiefere Trajektorien (durchgezogene Linie) Reihenfolge gegen den Uhrzeigersinn, bodennahe Trajektorie Strich-Punktlinie) Dreiecke symbolisieren 1 Tag, Kreissymbole Brände am 17.4.2000 - hot spots beobachtet von TRMM unter *ftp : //ftp - tsdis.gsfc.nasa.gov/pub/yii/DAILY/20000417.fire.txt*

eine Steigung von 0.26. Diese Steigung befindet sich nach Einteilung von Brandfahnen in verschiedene Altersklassen zwischen den Kategorien frischer und bis zu einem Tag alter Rauch (siehe Tabelle 5.2). Verfolgt man die 5 Tagestrajektorien für diese Höhenniveaus, sieht man, dass sie im Gegensatz zu den höher bzw. tiefer liegenden Schichten direkt vom westafrikanischen Kontinent stammen. Feuerregistrierungen des TRMM-Satelliten vom Vortag (17.4.2000) in Abbildung

5.25b) zeigen, dass wahrscheinlich > 24 h alter Rauch die Luftmassen beeinflusst hat. Da sich die Trajektorien zur Brandzeit noch in der mittleren Troposphäre befanden, wurde die Rauchgasfahne vermutlich am oberen Rand, wo Verdünnungsprozesse mit Umgebungsluft zu erwarten sind, vermessen. Beim Vergleich mit früheren Messungen von afrikanischen Brandfahnen wurden in 5 km Höhe die CO-Werte von 130 nmol/mol am ersten Brandtag und 150 nmol/mol am 2. Tag beobachtet [Mauzerall et al., 1998]. Dieser Konzentrationsbereich stimmt mit den während INCA in der mittleren Troposphäre über Sal gemessenen CO-Werten gut überein.

Kapitel 6

Vergleich mit 3-D-Chemie-Transportmodellen

6.1 Ergebnisse für die südlichen mittleren Breiten

Im folgenden Abschnitt werden die INCA Messergebnisse über Punta Arenas mit Simulationen des im Kapitel 2.3 vorgestellten globalen Chemietransportmodells MOZART verglichen. Die verwendete MOZART-Modellversion arbeitet mit 60 Druckniveaus, die der ECMWF-Analyse entsprechen. Davon befinden sich 35 Schichten zwischen dem Boden und dem 100 hPa Druckniveau. Die horizontale Auflösung des Modells entspricht einem Gitterpunktabstand von 2° Länge bzw. 1.9° Breite. Punta Arenas liegt in der Gitterbox, dessen Zentrum bei 52.1°S und 70°W liegt. Für diese Koordinaten wurden folgende Modellrechnungen von Louisa Emmons durchgeführt:

Für den Zeitraum vom 20. März bis 18. April 2000 wurden 24h-Mittelwerte für die Spurengase O_3 , CO , NO , NO_2 , NO_y , HNO_3 , PAN, OH, HO_2 und H_2O berechnet. Für die kurzlebigen Gase O_3 , NO , NO_2 , OH und HO_2 wurden zusätzlich Mittelwerte über 3 Stunden erzeugt. Schließlich wurden mit MOZART Netto-Ozonproduktionsraten über 24 h für die Punta Arenas Gitterbox berechnet.

Folgende Punkte werden in diesem Kapitel beschrieben:

- Die 24h-Werte von MOZART werden über den gesamten Punta-Arenas-Messzeitraum gemittelt und den aus den Beobachtungen gewonnenen mittleren Vertikalprofilen von O_3 , CO , NO_x und NO_y gegenübergestellt. Im Rahmen von Vergleichen ausgewählter Messflüge mit den CTM-Resultaten werden zusätzlich die 3 Stundenmittelwerte von MOZART herangezogen.
- Der Einfluss der Tropopausenhöhe wird anhand von zwei ausgewählten Fallstudien veranschaulicht. Es handelt sich um den 24. März und 4. April 2000. Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, waren die am 24. März zu verzeichnenden Tropopausenhöhen zum Teil relativ gering. Am 4. April hingegen lag die Tropopause im CTM-Modellgebiet verhältnismäßig

hoch. Im Rahmen eines Vergleiches der beiden Termine wird der stratosphärische Einfluss in der oberen Troposphäre unter den verschiedenen Bedingungen diskutiert.

- Eine wichtige Fragestellung insbesondere in Regionen mit geringen Quellstärken ist, ob Mischungsverhältnisse der Ozonvorläufergase in der Troposphäre durch das hier verwendete Modell realitätsnah wiedergegeben werden. Hierzu werden Modellergebnisse der Ozonvorläufer CO, NO_x und der dazugehörigen Reservoirgase HNO₃ und PAN diskutiert. Um die Quellstärken des verwendeten Emissionskatasters abschätzen zu können, werden die mit Hilfe des CTM simulierten Oberflächenkonzentrationen von CO im INCA-Messgebiet vorgestellt.
- Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, qualitative Aussagen über die photochemische Aktivität in einem typischen Reinluftgebiet wie Punta Arenas zu machen. Hierzu werden die CTM-Ergebnisse der chemischen Netto-Ozonproduktionsraten über 24 h vorgestellt. Am Beispiel eines Messtages werden die MOZART-Ozonproduktions- und verlusten gegenübergestellt.

6.1.1 Ozon

In Abbildung 6.1a) sind über den Messzeitraum gemittelte Ozonvertikalprofile dargestellt, die mit Hilfe von MOZART für die Punta-Arenas-Gitterbox berechnet wurden. Diese werden den Punta-Arenas-Messergebnissen (mittlere O₃-Konzentrationen ± Standardabweichung) gegenübergestellt. Die Daten des Tropopausenfaltenfluges vom 12.4.2000 wurden für diese Darstellung aussortiert, da im Vergleich zum Mittelwert der übrigen Flüge relativ hohe O₃-Werte unterhalb von 10 km (250-300 hPa) gemessen wurden. Da die MOZART-Werte weder in Raum noch Zeit hinsichtlich der aktuellen Falconposition interpoliert wurden, befindet sich die Tropopausenfalte außerhalb der Punta-Arenas-Modellgitterbox und ein direkter Vergleich mit diesem Messtag ist nicht möglich. Die Ozonprofile in Abbildung 6.1 zeigen, dass die berechneten Werte für die mittlere Troposphäre gut mit den gemessenen Daten übereinstimmen. Sowohl das gemessene als auch das simulierte O₃-Profil zeigen eine Zunahme mit der Höhe. Dieser Verlauf ergibt sich im Modell, wenn niedrige Ozonproduktionsraten am Boden gegeben sind und Subsidenz von ozonreicher Luft aus der oberen Troposphäre bzw. der Stratosphäre vorherrscht [Horowitz et al., 2003].

In der Nähe der Tropopause berechnet das Modell bis zu über 25% größere Mischungsverhältnisse als aus den INCA-Messungen hervorgehen (siehe Abbildung 6.1). Diese Abweichung kann sich dadurch ergeben, dass im Modell die Tropopausenhöhe zu niedrig berechnet wird. Das MOZART-Modell verwendet als Tropopause die Fläche, an der die Temperaturabnahme pro km unter 2 °C sinkt. Diese Fläche ist im Vergleich zu den tatsächlichen Beobachtungen insbesondere bei hohen Tropopausen zu niedrig und erzeugt eine zu frühe Zunahme von O₃ in der oberen Troposphäre. Ein weitere Ursache für zu hohe O₃-Modellwerte in der oberen Troposphäre kann die Überschätzung von Austauschprozessen an der Tropopause sein, die stratosphärische Luftmassen in die obere Troposphäre transportieren. Man kann für mittlere Breiten annehmen, dass stratosphärisches

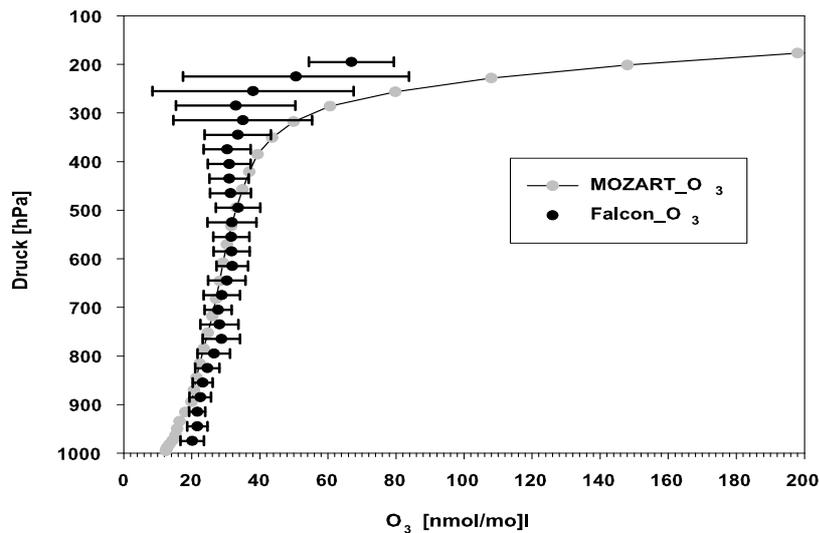


Abbildung 6.1: Vergleich der mittleren Ozonkonzentrationen und jeweiliger Standardabweichungen aus allen INCA-Profilmessungen über Punta Arenas mit den Ozonprofilen der MOZART-Simulation über den Kampagnenzeitraum (30 Tage).

O_3 hauptsächlich vertikal in die Troposphäre transportiert wird [Emmons et al., 2003a]. Da die vom ECMWF-Modell übernommenen Daten keine Vertikalwinde enthalten, müssen die vertikalen Flüsse mit dem CTM berechnet werden. Hierbei kann es zu Unter- oder Überschätzungen kommen (persönliche Mitteilung von Louisa Emmons). Um diese Fehlerquelle zu minimieren, werden für die O_3 -Konzentration in der untersten Stratosphäre feste Werte vorgegeben, die sich an Beobachtungsdaten orientieren.

Abbildung 6.2a) zeigt als Fallbeispiel die gemessenen und simulierten O_3 - und NO_y -Verteilungen vom 4.4.2000. An diesem Tag wurden die Messungen auf der antizyklonalen Seite des polaren Strahlstroms durchgeführt, so dass die Tropopause verhältnismäßig hoch bei etwa 250 hPa lag. Aufgrund der vorherrschenden Hochdruckwetterlage wurde in der Messregion ein Absinken der Luftmassen beobachtet. Die CTM-Modellgitterbox befindet sich ebenfalls im Einflusbereich der Subsidenz. Eine starke Zunahme der NO_y - und O_3 -Werte, die die Tropopause markiert, tritt im Modell in niedrigeren Höhen auf als bei den Beobachtungen. Die zu hohen Konzentrationen der stratosphärischen Tracer in der oberen und mittleren Troposphäre könnten in diesem Falle durch eine Überschätzung der Subsidenz aufgetreten sein.

Beispielhaft für eine niedrige Tropopause wurde der 24. März 2000 gewählt. An diesem Tag steigen die beobachteten O_3 -Werte in einem niedrigeren Niveau an als beim Modell (siehe Abbildung 6.2 b). Diese Abweichung könnte in der thermischen Tropopausendefinition des CTM begründet sein. Für die Modellgitterbox geben die ECMWF-Daten ein thermisches Tropopausenniveau vor, das ca. 1 km über der chemischen Tropopausenhöhe lag. Zu hohe thermische Tropopausen treten besonders häufig am Rande von zyklonischen Strömungen in der unteren Stratosphäre auf, wenn sich die Ozontropopausen unter 10 km befinden. Dies war in der Punta-Arenas-Modellgitterbox am 24.3.2000 der Fall. Die Abweichung zwischen thermischer und chemischer Tropopausendefinition

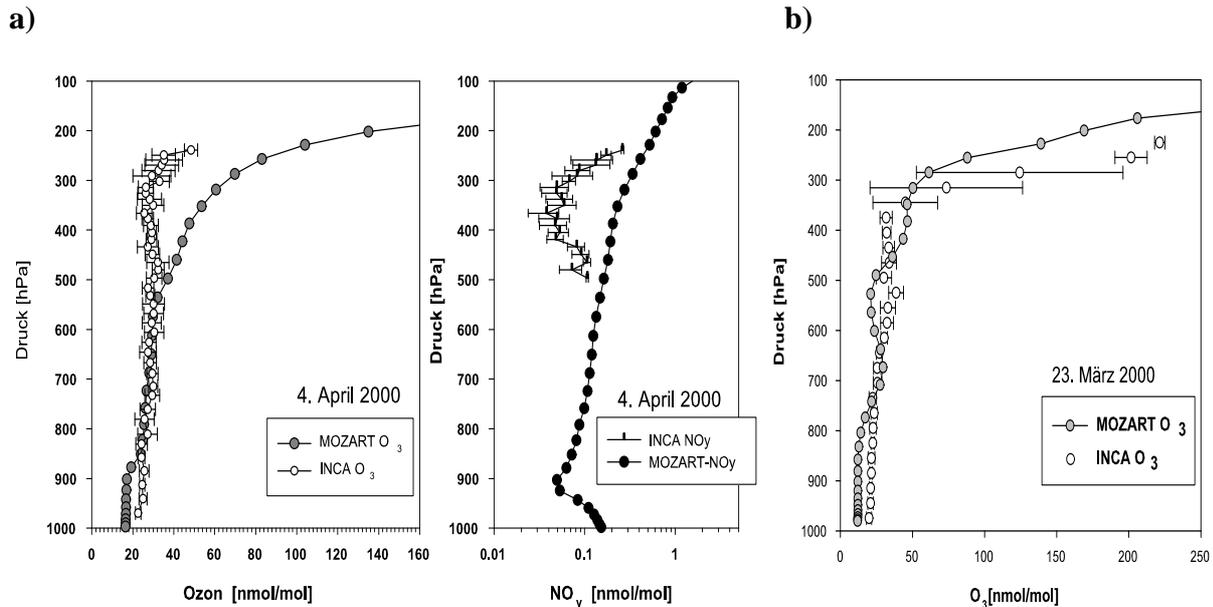


Abbildung 6.2: a) Fallbeispiel vom 4.4.2000: Simulierte 3h-Ozonkonzentrationen und 24h-NO_y-Werte im Vergleich zu gemessenen O₃- bzw. NO_y-Mittelwerten und jeweilige Standardabweichungen. b) Fallbeispiel vom 24.03.2000.

ist unter diesen Bedingungen für die mittleren Breiten die Regel. Bethan et al. [1996] fanden für Nordeuropa, dass im Mittel die chemische Tropopause etwa 800 m unter der thermischen Tropopause lag.

Betrachtet man den gesamten Messzeitraum, überwiegen Messtage, an denen INCA-Beobachtungen höhere Tropopausen aufweisen als die CTM-Ergebnisse. Eine ähnliche Fehleinschätzung wurde auch beim Vergleich mit anderen Messungen in den mittleren Breiten festgestellt. Im Rahmen einer MOZART-2 Modellevaluierung wurden simulierte O₃-Profile mit Ozonsondenmessungen verglichen [Horowitz et al., 2003]. Als Stationen für den Vergleich für Herbstbedingungen wurden Lauder auf der Südhemisphäre bei 45°S und 170°W und Hohenpeissenberg auf der Nordhemisphäre bei 48°N und 11°W gewählt. Es wurde für beide Stationen eine gute Übereinstimmung der O₃-Mischungsverhältnisse in der unteren und mittleren Troposphäre gefunden. In der oberen Troposphäre wurde dagegen eine signifikante Überschätzung des gemessenen O₃ vorgefunden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Simulation des O₃-Gradienten in der Tropopausenregion ein grundsätzliches Problem in den mittleren Breiten ist.

6.1.2 Ozonvorläufergase

Im folgenden Abschnitt werden die troposphärischen Modellresultate für die Ozonvorläufer CO, NO_x und dessen Reservoir im Vergleich mit den INCA-Messungen diskutiert. Die realitätsnahe Simulation dieser Komponenten ist insbesondere für die korrekte Berechnung der Ozonproduktionsraten von Bedeutung.

Kohlenmonoxid

Abbildung 6.3 a) zeigt mit MOZART berechnete mittlere Profile für das CO-Volumenmischungsverhältnis. Gemittelt wurden 24h-Mittelwerte über 30 Tage im Kampagnenzeitraum. Es ergeben sich Minimalwerte von 55 nmol/mol in der unteren Troposphäre und Maximalwerte von 70 nmol/mol in der oberen Troposphäre. Die modellierten MOZART-CO-Werte liegen systematisch um etwa 10 nmol/mol höher als die gemessenen, wobei in Bodennähe die Abweichungen bis zu 20 nmol/mol betragen. Vergleicht man die 24h-Modellwerte für den 6. April 2000 mit den dazugehörigen 1s-Messwerten (vgl. Abbildung 6.1 b)), gibt es einen geringen Anteil, der wie das Modell hohe Bodenkonzentrationen anzeigt. Der Hauptanteil der gemessenen Konzentrationen liegt niedriger als die Modellsimulation und lässt auf zu hohe Bodenemissionen im Modell schließen.

Die im Modell angenommenen Emissionsraten in der Grenzschicht werden in Abbildung 6.4 veranschaulicht. Es wird die für die bodennahe Modellschicht erhaltene horizontale CO-Verteilung dargestellt. Nordöstlich von Punta Arenas ist deutlich ein Gebiet mit höheren CO-Konzentrationen an der argentinischen Küste bei 50°S zu erkennen. Diese Region erhöhter Emissionen beeinflusst die Hintergrundkonzentrationen der Punta-Arenas-Modellgitterbox, die eine Ausdehnung von etwa 220×130 km besitzt. Das CTM-Gebiet repräsentiert also kontinentale Volumenmischungsverhältnisse, während bei den Messungen ausschließlich maritime Luftmassen beobachtet wurden. Ähnliche Abweichungen zeigten sich bei der MOZART-2 Evaluierung für Messungen auf

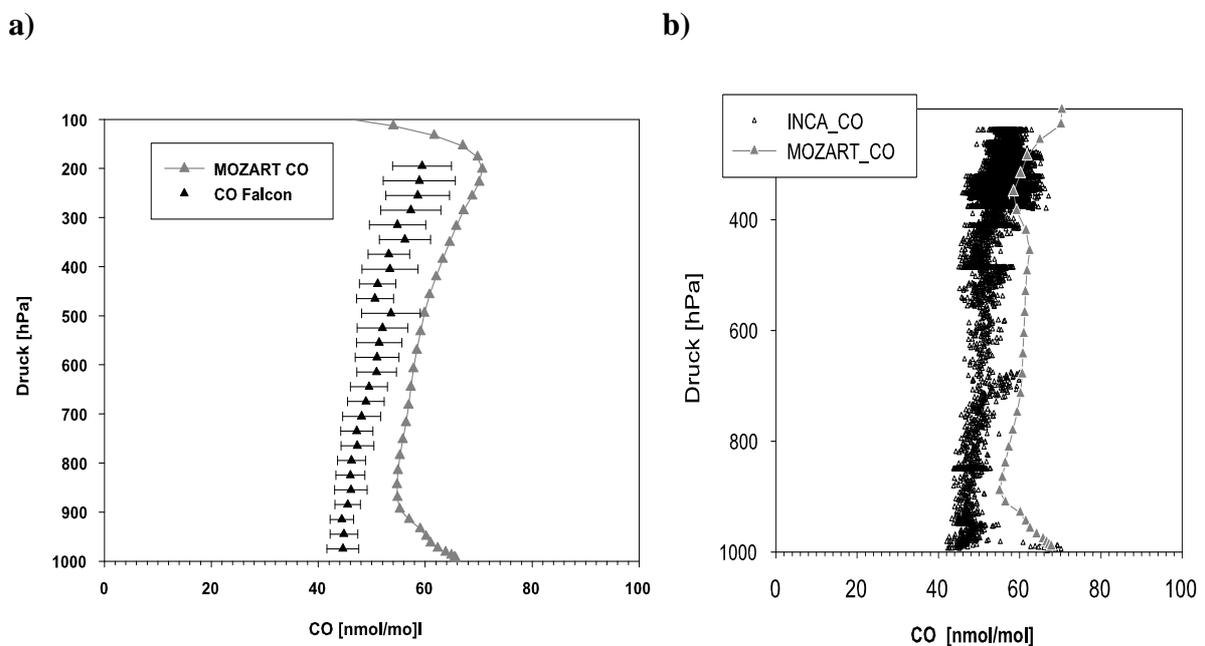


Abbildung 6.3: a) Vergleich der mittleren CO-Messdaten und jeweilige Standardabweichungen mit den gemittelten Ergebnissen von MOZART über 30 Tage.

b) Fallbeispiel vom 6.4.2000 1s-Messwerten im Vergleich zu MOZART 24h-Mittel.

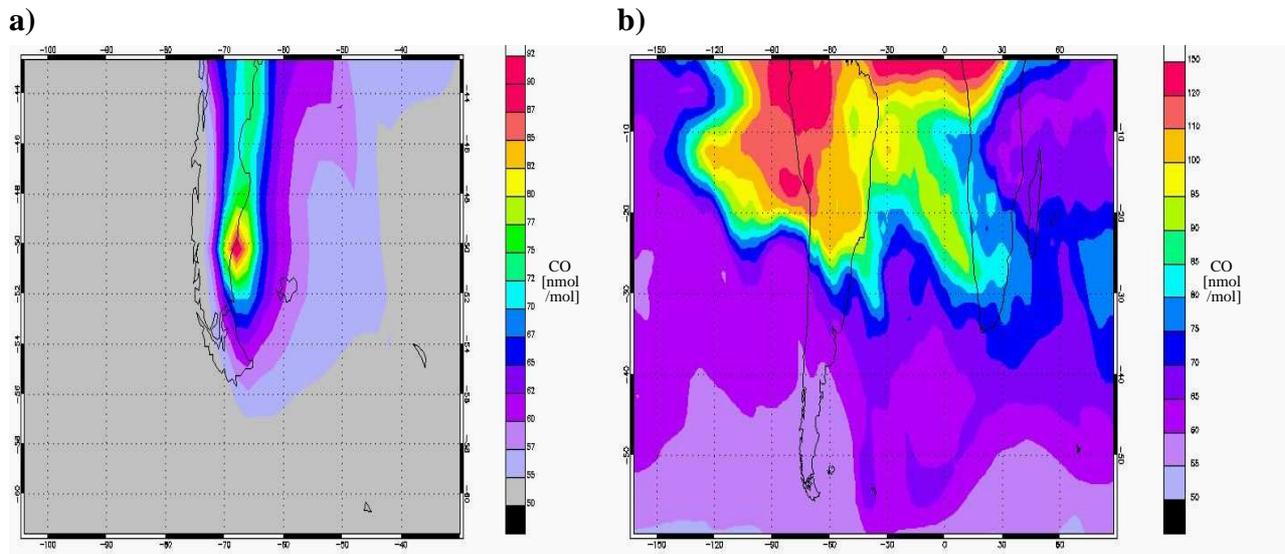


Abbildung 6.4: a) MOZART-Oberflächenkonzentration von CO gemittelt über den Zeitraum vom 26. März bis 4. April 2000. b) MOZART-CO-Verteilung in 534 hPa.

Inseln während der PEM-Tropics B Kampagne [Horowitz et al., 2003]. Beispielsweise berechnet das Modell für die maritim geprägte Grenzschicht auf Hawaii bis zu 10 nmol/mol CO höhere Konzentrationen als beobachtet.

In höheren Modellschichten haben die Bodenemissionen aufgrund der Westwindlage nur einen geringfügigen Einfluss. Die horizontale CO-Verteilung in Abbildung 6.4b) bei 500 hPa zeigt, dass Ferntransport von CO aus den südamerikanischen Tropen zu den Konzentrationen in Punta Arenas beitragen kann (siehe Kapitel 5.3.2). Die in den südamerikanischen Tropen belasteten Luftmassen (Maximalkonzentrationen 150 nmol/mol) werden zum Teil über den Südatlantik bis zu den mittleren Breiten transportiert. In diesen Breiten kann über die Westwindzirkulation CO zonal verteilt werden und die Hintergrundkonzentration um wenige nmol/mol erhöhen.

Als weitere mögliche CO-Quelle ist die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu nennen, da die KW-Emissionen im Modell als zu hoch angenommen werden (persönliche Mitteilung von Louisa Emmons). Das CO-Jahresbudget für MOZART-2 zeigt für die südhemisphärischen Extratropen als Hauptquellen zum einen den meridionale Nord-Süd-Transport (Horowitz et al. [2003]). Zum anderen wird CO photochemisch aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen produziert. Emissionen spielen in der mittleren und oberen Troposphäre eher eine untergeordnete Rolle.

Reaktive Stickstoffverbindungen

Zunächst werden die NO_x -Werte, die aus den gemessenen NO-Daten unter Annahme eines photostationären Gleichgewichtes (Kapitel 3.5) berechnet wurden, mit den MOZART 30 Tage-Mittelwerten verglichen. Abbildung 6.5a) zeigt in der mittleren und oberen Troposphäre eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Beobachtungen und Modell. Für die untere Troposphäre ($p < 500$ hPa) liegen wie in Kapitel 3.2 beschrieben keine Messungen vor. NO_x -Messungen bei PEM-Tropics B in der maritim beeinflussten Grenzschicht der Osterinseln weisen Maximalwerte von 4 pmol/mol auf. Vergleicht man diesen Konzentrationsbereich mit dem MOZART-Ergebnis für die Grenzschicht in Punta Arenas, sind die simulierten NO_x -Werte um mehr als einen Faktor 10 höher als bei PEM TROPICS B. Dies spricht dafür, dass die NO_x -Oberflächenemissionen über Punta Arenas überschätzt wurden, da die NO_x -Konzentration in der Modellgitterbox durch kontinentale Emissionen beeinflusst wird. Ähnliche Überschätzungen wurden auch bei Simulationen für die japanische Küste in PEM-West A/B gefunden [Horowitz et al., 2003].

Da das NO-Mischungsverhältnis einem starken Tagesgang unterliegt, wurden mit MOZART 3 Stunden Mittelwerte berechnet. Abbildung 6.5 b) zeigt die Messdaten vom 10. April 2000, die zwischen 19:30 und 23:30 UTC (15:30-19:30 lokale Zeit) gewonnen wurden. Diesem Messzeitraum wurden die 3h-Mittel von 15-18 Uhr (bzw. 18-21 Uhr) des Modellaufes zugeordnet. Das Beispiel vom 10. April 2000 zeigt, dass die modellierten und gemessenen NO-Werte im Rahmen der Variabilität gut übereinstimmen. Die in der Troposphäre simulierten geringen NO-Mischungsver-

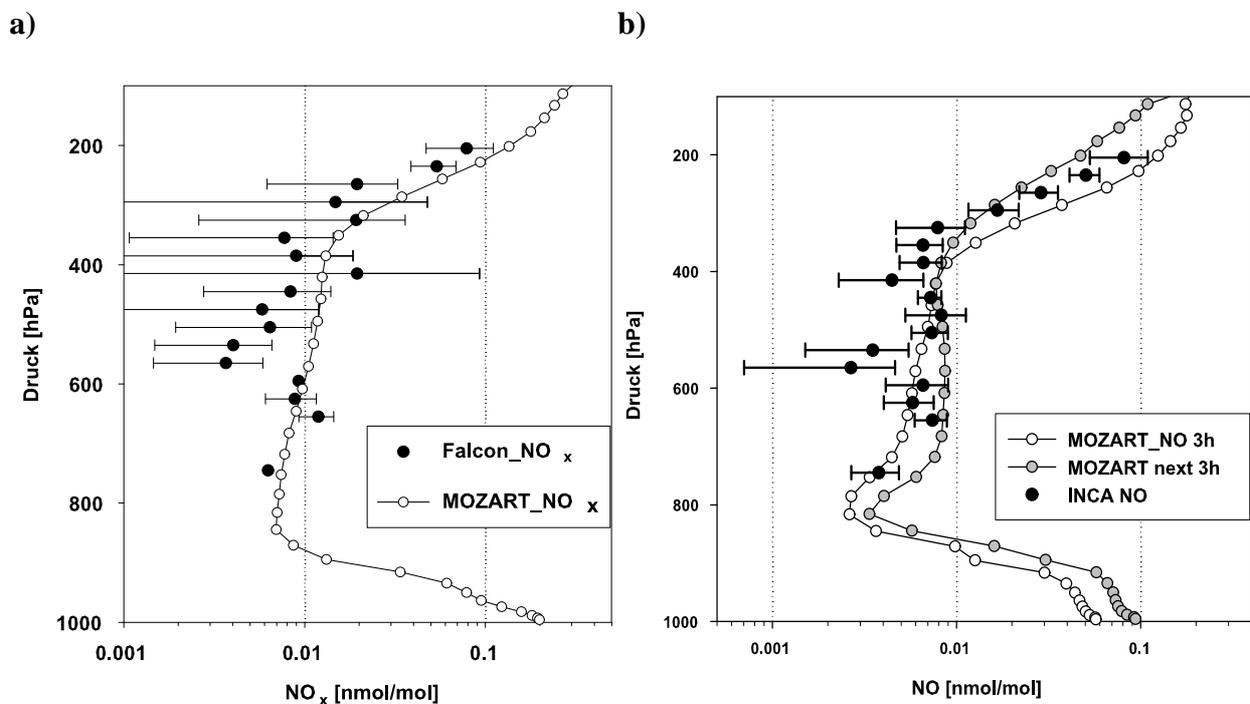


Abbildung 6.5: a) Vergleich der mittleren NO_x -Messdaten und jeweilige Standardabweichungen mit den gemittelten Ergebnissen von MOZART über 30 Tage.

b) Vergleich der Messungen vom 10.4.2000 mit den zugehörigen 3h-MOZART-Werten.

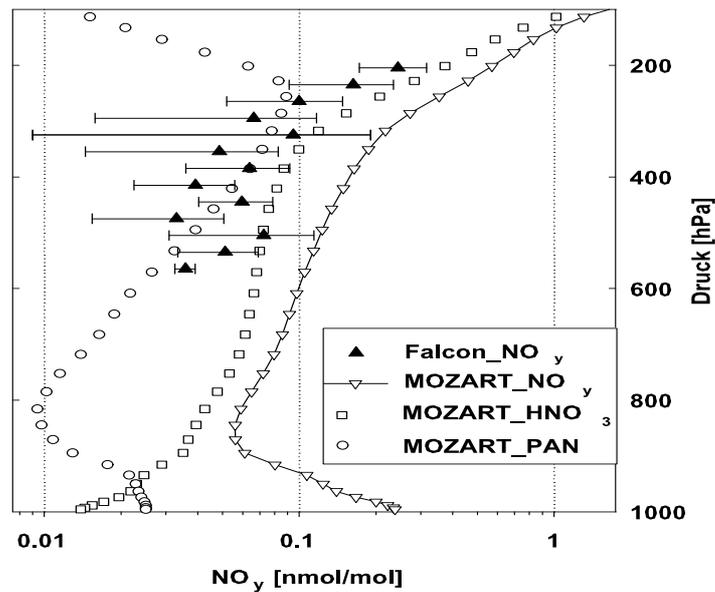


Abbildung 6.6: Über den Kampagnenzeitraum gemittelte INCA- NO_y -Messwerte \pm Standardabweichung im Vergleich zu MOZART-30 d-Mittel von NO_y , HNO_3 und PAN.

hältnisse zeigen, dass kein Einfluss von frischen Quellen im Modell besteht. Der Modellvergleich mit den NO -Beobachtungen von anderen Messtagen zu anderen Tageszeiten ergaben ebenfalls gute Übereinstimmungen.

Familie der Stickstoffverbindungen

Die relativ kurzlebigen Stickoxide NO und NO_2 stehen in enger Verbindung mit ihren Oxidationsprodukten wie z.B. NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , HNO_4 , organische Nitrats und PAN (siehe Kapitel 2.1.2). HNO_3 und PAN machen einen großen Anteil an der Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen NO_y aus. Ein Anteil von HNO_3 an NO_y von 80 bis 90% ist charakteristisch für die untere Stratosphäre [Hübler et al., 1990]. In der oberen Troposphäre der nördlichen mittleren Breiten, im Gebiet des nordatlantischen Flugkorridors, wurden Anteile von 50% gemessen [Talbot et al., 1999]. In Reinluftgebieten nehmen die HNO_3 -Konzentrationen mit der Höhe zu, solange keine Bodenquellen vorhanden sind. Ziweis et al. [2003] nimmt für die INCA-Messungen in der oberen Troposphäre über Punta Arenas ebenfalls ein HNO_3 zu NO_y -Verhältnis von 0.5 an. Neben HNO_3 spielt das Reservoirgas PAN insbesondere in der oberen Troposphäre eine bedeutende Rolle (siehe Kapitel 2.1.2).

Abbildung 6.6 stellt die INCA- NO_y -Mittelwerte über den Kampagnenzeitraum im Vergleich zu den mit MOZART berechneten mittleren NO_y -Konzentrationen und seinen Hauptkomponenten HNO_3 und PAN dar. Die NO_y -Profile in Abbildung 6.6 zeigen, dass die Modellergebnisse zum Teil erheblich ($>$ Faktor 2) über den gemessenen Werten liegen. Da die Summe der gemessenen und modellierten NO_x -Werte gut übereinstimmt, muss die Ursache für die signifikante Abweichung der NO_y -Konzentrationen bei den HNO_3 - und PAN-Modellwerten gesucht werden.

Die Oxidation von NO_2 mittels OH bildet die relativ stabile Salpetersäure HNO_3 (siehe Gleichung 2.10), welche durch nasse oder trockene Deposition effektiv aus der freien Troposphäre entfernt werden kann. Die HNO_3 -Modellergebnisse sind stark von der Parametrisierung der Auswaschprozesse abhängig. Mit MOZART werden besonders in höheren Breiten und in der oberen Troposphäre zu hohe HNO_3 -Konzentrationen berechnet (persönliche Mitteilung von Louisa Emmons). Dies kann neben zu langsamen Raten der nassen Deposition auch an einer Überschätzung des vertikalen Flusses aus der Stratosphäre liegen (siehe Kapitel 6.1.1).

Generell überschätzen globale und regionale Modelle HNO_3 in der Troposphäre [Hauglustaine et al., 1998; Wang et al., 2001], da die Parametrisierung von Auswaschprozessen und Aerosolbildung (Nitrat) bis jetzt nur unzureichend in den Modellen berücksichtigt wird. In maritim geprägten Luftmassen in der Grenzschicht ist wahrscheinlich die Umwandlung von HNO_3 zu partikulären NO_3^- effektiv, da die hohen pH-Werte des Seesalzaerosols Nitrat stabilisieren können [Liu et al., 1983]. Aerosole wie Seesalz sind bis jetzt noch nicht in das Modellschema integriert, sollen aber nach Xuexi Tie (NCAR) in Zukunft berücksichtigt werden.

Neben den zu hohen HNO_3 -Werten können natürlich auch zu hohe PAN-Konzentrationen zu den erhöhten NO_y -Modellwerten beitragen. Abbildung 6.6 zeigt, dass die PAN-Konzentrationen ab ca. 800 hPa kontinuierlich mit der Höhe zunehmen, bis zu Maximalwerten von 100 pmol/mol in der oberen Troposphäre. Dieser Verlauf spiegelt die längere Lebensdauer in der kälteren oberen Troposphäre wieder (vgl. Kapitel 2.1.2). Die höheren Konzentrationen am Boden erklären sich durch NO_x -Emissionen, die schnell zu PAN oxidiert werden. Hierzu werden Kohlenwasserstoffverbindungen benötigt, deren Konzentrationen nach Louisa Emmons in der CTM-Simulation zu hoch berechnet werden. Da PAN in der oberen Troposphäre über weite Strecken transportiert werden kann, kann Ferntransport vom nördlichen Südamerika eine Rolle für die Volumenmischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre spielen (vgl. 6.4. Andererseits kann konvektiver Transport von PAN-Vorläufern wie Isopren zusammen mit NO_x zu einer PAN-Überschätzung in der oberen Troposphäre führen.

Nach Horowitz et al. [2003] wurden bei MOZART-2 signifikante Überschätzungen der PAN-Konzentration insbesondere in Gebieten gefunden, bei denen relativ niedrige PAN-Werte vorkommen (unterhalb von 50 pmol/mol). Überschätzung der PAN Werte um mehr als den Faktor 2 wurden festgestellt (z.B. Tahiti und Fiji, PEM-Tropics-B). Diese Abweichungen werden konvektiven Prozessen zum Teil in Verbindung mit Blitzen zugeschrieben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in Punta Arenas die Quellen in Bodennähe für alle Spurengase überschätzt werden. Die CO-Werte zeigten über die gesamte Troposphäre zu hohe Werte. Während die NO_x -Konzentrationen in der mittleren und oberen Troposphäre gut durch das Modell beschrieben wurden, zeigte sich eine signifikante Überschätzung in den NO_y -Werten. Letztere ergibt sich zum Teil durch Abweichungen der HNO_3 und PAN-Konzentrationen.

Aufgrund zu hoher Ozonvorläuferkonzentrationen werden in Modellen häufig die O_3 -Konzentrationen überschätzt. Dies bestätigt ein Vergleich mit fünf anderen globalen CTMs [Law et al., 2000]. Im Rahmen dieser Modellevaluation wurden Ozonbeobachtungen, die während MOZAIC (*Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus In Service Aircraft*) gewonnen wurden, simuliert. Es stellte sich heraus, dass MOZART am besten die Ozonwerte über Südamerika repräsentierte. Die anderen 4 Modelle überschätzten die Ozonkonzentrationen unter der Annahme von zu hohen Emissionen der Ozonvorläufergase. Da die MOZART-Berechnungen für die Troposphäre über Punta Arenas sehr gut mit den gemessenen O_3 -Werten übereinstimmten, ist MOZART geeignet, Ozonkonzentrationen und photochemische Aktivitäten in entlegenen Gebieten zu simulieren.

6.1.3 Netto-Ozonproduktion

Wie die vorigen Abschnitte zeigten, modellierte MOZART mit Ausnahme der Tropopausenregion die troposphärischen NO - und O_3 -Konzentrationen über Punta Arenas sehr gut. Die korrekte Berechnung des NO/O_3 -Verhältnisses ist erforderlich (siehe Kapitel 2.1.2), um die Ozonproduktion und den Ozonabbau über Punta Arenas simulieren zu können. Mit MOZART wurde von Louisa Emmons die Netto-Ozonproduktionsrate berechnet. Mit Ausnahme der H_2O -Konzentrationen und der Temperaturen, die von der ECMWF-Analyse stammen, wurden alle für den Ozonhaushalt bestimmenden Parameter vom CTM berechnet. Bei der chemischen in situ-Ozonbildung werden neben der NO -Oxidation durch HO_2 auch die Reaktionen mit Kohlenwasserstoffradikalen berücksichtigt. Die Ozonverlustterme (Z) werden mit den in Kapitel 4.5 genannten Gleichungen berechnet.

Abbildung 6.7a) zeigt die mittlere 24 h- Netto-Ozonproduktionsrate gemittelt über alle Messtage. Wie bereits aufgrund der Beobachtungen zu erwarten war, zeigt sich deutlich eine Ozonproduktion in Bodennähe von etwa 1×10^6 (Moleküle/cm³)/s. Dies entspricht ca. 3.6 nmol/mol pro Tag. Oberhalb der Grenzschicht (<870 hPa), die in etwa eine Ausdehnung von 1,25 km besitzt, ist der Einfluß der Bodenemissionen geringer und es ergeben sich negative Netto-Ozonproduktionsraten. Bei etwa 750 hPa (\approx 2.5km) zeigen die CTM-Resultate einen maximalen Ozonnettoverlust von 5.5×10^4 (Moleküle/cm³)/s bzw. 0.25 nmol/mol/d. In der oberen Troposphäre bis zur Tropopause >7km bzw. <400 hPa überwiegt wieder die Ozonproduktion gegenüber dem Ozonverlust.

Die Ozonproduktion und der Verlust erscheinen außerhalb der Grenzschicht relativ ausgewogen, da sich nur relativ geringe Nettoverluste bzw. -gewinne ergeben. Es bleibt jedoch offen, wie groß die einzelnen Terme P und Z sind. Dies soll am Beispiel des Messfluges veranschaulicht werden, für den bereits Netto-Ozonproduktionsraten in Kapitel 4.5 berechnet wurden. Abbildung 6.7b) zeigt die 3h-Netto-Ozonproduktionsrate gemittelt zwischen 11 und 14 Uhr lokale Zeit vom 31. März 2000, die sich aus der Differenz der Produktion P und der Ozonzerstörung Z ergibt. Wie aufgrund des NO_x -Profils zu erwarten, ist die größte Produktionsrate in der Grenzschicht zu verzeichnen mit 6×10^6 (Moleküle/cm³)/s (nicht abgebildet). Oberhalb der Grenzschicht bis in die obere Troposphäre weist aufgrund der geringen NO_x -Konzentrationen die photochemische Ozonproduktion

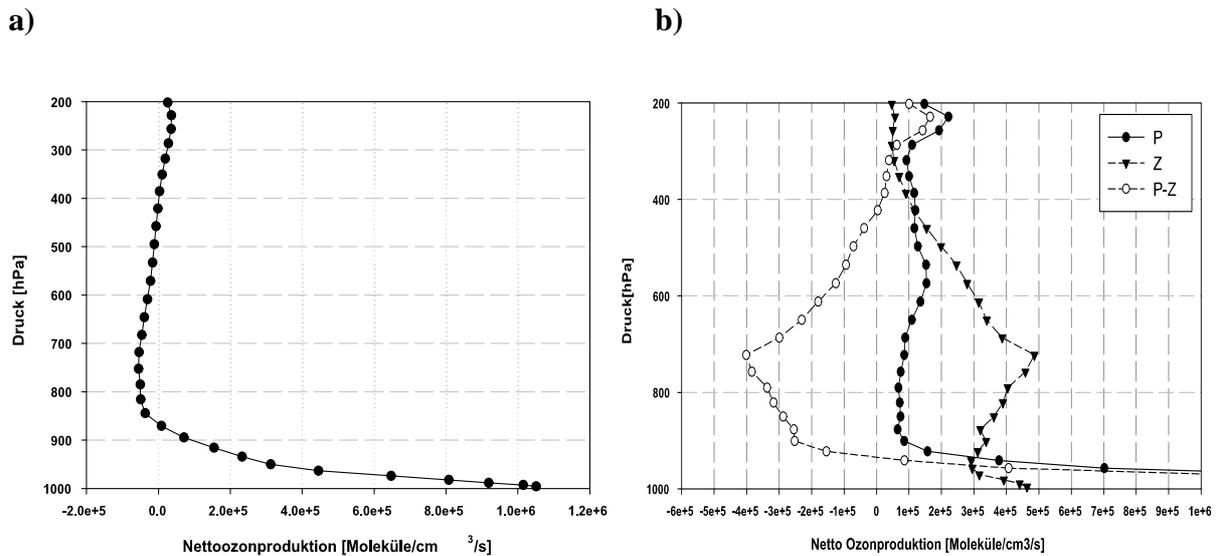


Abbildung 6.7: a) Mittel der täglichen Netto-Ozonproduktionsraten während der INCA-Messtage.

b) 3 h-Netto-Ozonproduktionsrate und Ozonproduktions- und Verlustterme zur Mittagszeit am 31.03.2000.

geringe Produktionsraten von $1 \pm 0.3 \times 10^4$ (Moleküle/cm³)/s auf, die in derselben Größenordnung liegen wie in Kapitel 4.5 nur aufgrund der NO + HO₂- Reaktion berechnet. Dies bedeutet, dass die Reaktionen mit Kohlenwasserstoffradikalen über Punta Arenas zu vernachlässigen sind.

Das 3h-Mittel der photochemischen Ozonzerstörung weist Maximalwerte in der Grenzschicht auf und in ca. 3 km Höhe von 5×10^5 (Moleküle/cm³)/s. In der mittleren Troposphäre nimmt die Ozonabbaurate kontinuierlich mit der Höhe ab (Faktor 10 in der Tropopausenregion). Oberhalb der Grenzschicht ist die Ozonzerstörungsrate signifikant höher (\approx Faktor 5) als die Ozonproduktion. Unter diesen Bedingungen ist in der unteren und mittleren Troposphäre eine Netto-Ozonzerstörung zu beobachten. In der oberen Troposphäre sind die Größenordnungen der Zerstörungs- und Verlustterme vergleichbar und die Netto-Ozonproduktion beträgt annähernd Null, bis sie in der Tropopausenregion wieder zunimmt. Der vertikale Verlauf der einzelnen mit MOZART berechneten Ozonabbau- bzw. -bildungsraten im Bereich der mittleren und oberen Troposphäre zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung mit den mittels der Messdaten berechneten Werten (vgl. Kapitel 4.5).

6.2 Ergebnisse für die nördlichen mittleren Breiten

Anhand der Prestwick-Messungen kann die Güte und Realitätsnähe von numerischen Modellen stichprobenartig überprüft werden. Die Modelle sind vor allem in der industrialisierten Nordhemisphäre auf Emissionsdaten angewiesen, die zum Teil eine große Unsicherheit aufweisen und deshalb Abweichungen zwischen Messungen und Modellen hervorrufen können. Insbesondere ist es schwierig, kurzlebige Spurengase wie NO, das lokal und zeitlich sehr variabel ist, korrekt zu simulieren. Modellvergleiche mit NO-Verteilungen, die während NOXAR in der oberen Troposphäre der nördlichen mittleren Breiten gemessen wurden, ergaben zum Teil Abweichungen bis zu einem Faktor von 3 [Brunner et al., 1998]. Anhand der Modellvergleiche mit dem INCA-Datensatz können eventuelle Unsicherheiten bei der Simulation von klimarelevanten Spurengase aufgedeckt werden.

Die simulierten Spurengasverteilungen eines globalen CTM mit lokalen Messungen zu vergleichen, ist für die Nordhemisphäre wesentlich schwieriger als für die Südhemisphäre. Die Spurengaskonzentrationen über Prestwick weisen eine viel höhere Variabilität als über Punta Arenas auf. Eine inhomogene Quellverteilung im Modellgitterelement kann eine systematische Abweichung zwischen Messwerten und Resultaten der berechneten Hintergrundkonzentration hervorrufen. Kleinskalige Erhöhungen wie Flugzeugemissionen oder hochreichende Konvektion werden von den Modellen nicht aufgelöst. Dagegen sollten großskalige synoptische Hebungsprozesse mit globalen CTMs, die von ECMWF-Feldern angetrieben werden, berechnet werden können.

Für den Messdatenvergleich mit den CTM-Modellen wird ein Messtag gewählt, der den Großteil der Messungen über Prestwick repräsentieren kann. Hierzu eignet sich als Fallstudie der 29. September 2000, als die Luftmassen aufgrund der zyklonalen Strömung über den westeuropäischen Kontinent transportiert wurden. Es herrschten typische Bedingungen für Hebungs Vorgänge von kontinental beeinflussten Luftmassen vor, die zum Teil aus Europa stammten.

Bei den luftchemischen Messungen in Prestwick traten teilweise um eine Größenordnung verschiedene Werte auf. Daher sind zur Darstellung von Abweichungen zwischen Modell und Messung nur statistische Kennwerte geeignet, die von Ausreißern nicht beeinflusst werden. Im Rahmen des Prestwickvergleiches wird anstelle des arithmetischen Mittels der Medianwert der Messwerte zum Vergleich verwendet. Mit dem Prestwickdatensatz werden zwei CTMs verglichen. Einerseits das bereits für die Südhemisphäre verwendete globale MOZART-CTM mit einer Auflösung von $200 \text{ km} \times 225 \text{ km}$ (siehe Kapitel 4.5) und andererseits das für Europa genestete NILU-CTM mit einer Gitterseitenlänge von $50 \text{ km} \times 50 \text{ km}$.

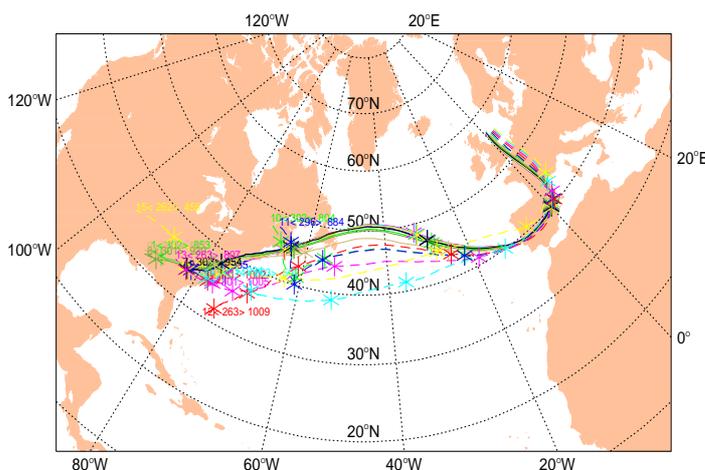
Das mesoskalige NILU-CTM stützt sich auf Ergebnisse eines CTMs, das die gesamten nordhemisphärischen Extratropen zwischen $30\text{-}90^\circ \text{N}$ abdeckt und eine horizontale Auflösung von 150 km besitzt. Die Modellergebnisse mit einer horizontalen Auflösung von 150 km und einem Zeitschritt von 450 s wurden als Randbedingungen für das räumlich und zeitlich hoch aufgelöste Modell für Europa verwendet ($50 \text{ km} \times 50 \text{ km}$ und 150 s) [Flatøy und Hov, 2000]. Das genestete Modellgebiet umfasst den östlichen Teil des nordatlantischen Flugkorridors und große Teile Westeuropas. Die vertikale Auflösung beträgt 18 Modellschichten bis in etwa 14 km Höhe. Als meteorologi-

sche Anfangs- und Randbedingungen werden ECMWF-Analysen verwendet. Weitere Modelldetails sind bei Flatøy und Hov [1995, 1996, 1997] beschrieben.

Im Rahmen der INCA-Nordhemisphärenkampagne wurden folgende Parameter von NILU modelliert: O_3 , OH, HO_2 , HNO_3 , CO, NO_x , NO_y , Kohlenwasserstoffe (ohne Methan) und RO_2 . Die NILU-Modellergebnisse wurden entlang des Flugweges der Falcon interpoliert. Die Messflüge umfassten ein Gebiet, das mehreren Modellboxen des NILU-CTM entspricht. Mit MOZART werden ausschließlich Werte in der Prestwick-Gitterbox mit dem Zentrum bei $55.9^\circ N$ und $4^\circ W$ und einer Seitenlänge von etwa 200 km berechnet. Messungen außerhalb dieser Modellgitterbox können nicht so gut wie mit Hilfe des NILU-CTMs repräsentiert werden.

Da die Tropopause während der Prestwickkampagne selten erreicht wurde, kann mit diesem Messdatensatz keine Validierung des O_3 - bzw. CO-Gradienten in Tropopausennähe erfolgen. Außerdem beträgt die vertikale Auflösung des NILU-Modells in Tropopausennähe zwischen 1 und 2 km, womit die reale Tropopause nur unzureichend reproduziert werden kann. Im Rahmen der Fallstudie vom 29.9.2000 werden die troposphärischen Messwerte von O_3 , CO, NO, NO_x und NO_y im Vergleich zu den Modellen diskutiert. Diese Ergebnisse lassen sich auch auf die übrigen Messtage übertragen, da die Tendenz zu Abweichungen bzw. Übereinstimmungen zwischen Modellen und Beobachtungen bei allen Flügen vergleichbar war.

a)



b)

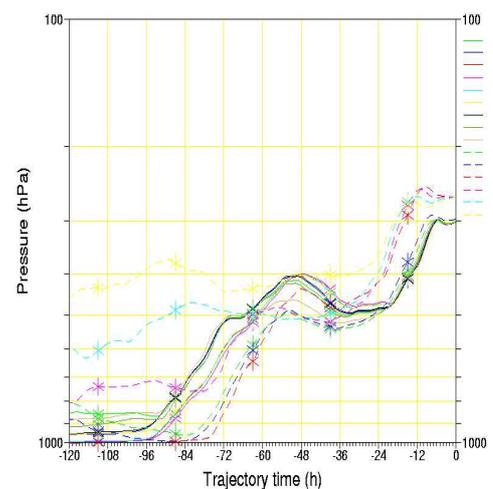
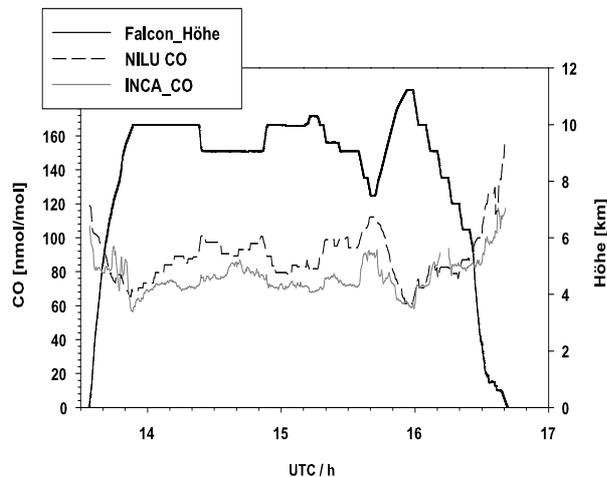


Abbildung 6.8:

- a) 5-Tages-Rückwärtstrajektorien vom 29. September 2000
- b) Trajektorienhöhe in Abhängigkeit von der Zeit.

a)



b)

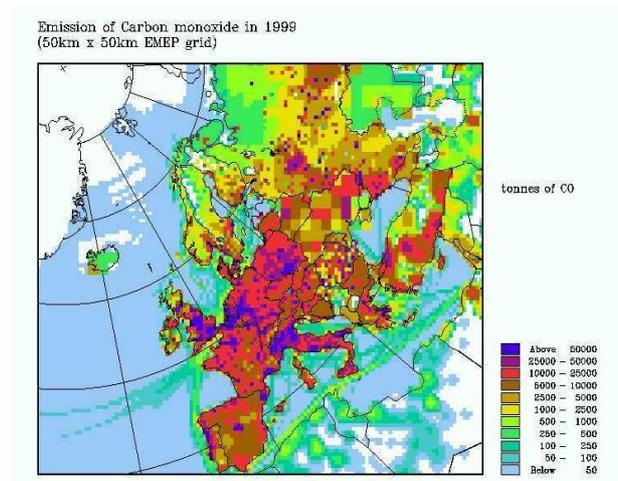


Abbildung 6.9: a) CO-Messwerte im Vergleich zu NILU-CTM-Ergebnisse entlang des Falconflugweges vom 29. September 2000 b) EMEP-CO-Emissionskarte mit einer Gitterlänge von 50 km.

6.2.1 Ausgewählte Fallstudie

Der 29. September 2000 ist ein typisches Beispiel für Beobachtungen von Luftmassen, die aufgrund der vorherrschenden zyklonalen Strömung während des letzten Tages vor der Messung über Europa transportiert wurden. Die Messungen am 29. September wurden durch das Tiefdrucksystem über dem Ostatlantik mit seiner Achse auf der Höhe Irlands bestimmt. Der zugehörige Trog erstreckte sich bis zur iberischen Halbinsel. Dies ist gut an dem Verlauf der Rückwärtstrajektorien in Abbildung 6.8 zu erkennen. Abbildung 6.8 b) zeigt, dass während der letzten 12 h Stunden Hebungsvorgänge bis zu 300 hPa stattfanden. Neben dem Aufwärtstranport im *warm conveyor belt* entlang der Kaltfront über Westeuropa zeigen die Trajektorien etwa 4 Tage zuvor Vertikalbewegungen von Grenzschichtluft an der Ostküste der USA.

6.2.2 Ozonvorläufergase

Im Folgenden werden die gemessenen vertikalen Verteilungen der Ozonvorläufer CO und Stickoxide mit den Modellergebnissen des NILU-CTMs und von MOZART verglichen. Für den troposphärischen Tracer CO werden die Emissionsmuster von Europa anhand von Horizontalverteilungen dargestellt.

Abbildung 6.9 a) zeigt die CO-Messungen am 29. September 2000 sowie die Ergebnisse des NILU-CTMs in Abhängigkeit von der Flugzeit. Zusätzlich ist die Falconflughöhe abgebildet. Der relative Verlauf des CO-Mischungsverhältnisses wird vom NILU-CTM gut reproduziert. Jedoch überschätzt das Modell die gemessenen CO-Werte um bis zu 20 nmol/mol. Es ergibt sich eine lineare Regression zwischen Beobachtungs- und Modellwerten mit dem Regressionskoeffizienten von $r^2 = 0.56$.

Abbildung 6.10 stellt die vertikale CO-Verteilung der Beobachtungen im Vergleich zu den Modellergebnissen dar. Das NILU-CTM berechnet eine Abnahme der CO-Konzentration mit der Höhe, die auch bei den Messungen beobachtet wurde. Bei der maximalen Flughöhe, d.h. mit geringem Abstand zur Tropopause, und am Boden stimmen Modell und Beobachtungen gut überein. Abbildung 6.9 b) zeigt die Emissionskarte von EMEP von 1999, die als Grundlage für die Berechnung der Oberflächenkonzentrationen im NILU-CTM dienen. In der Nähe von Prestwick sind erhöhte CO-Emissionen an Land gegenüber dem Meer zu erkennen. Je nach Windrichtung können entweder relativ saubere Luftmassen vom Meer her oder belastete Luftmassen vom Kontinent in die Modellgitterbox transportiert werden. Am 29.09.2000 wehte der Wind in Bodennähe aus südlicher Richtung und transportierte somit kontinental beeinflusste Luft nach Prestwick.

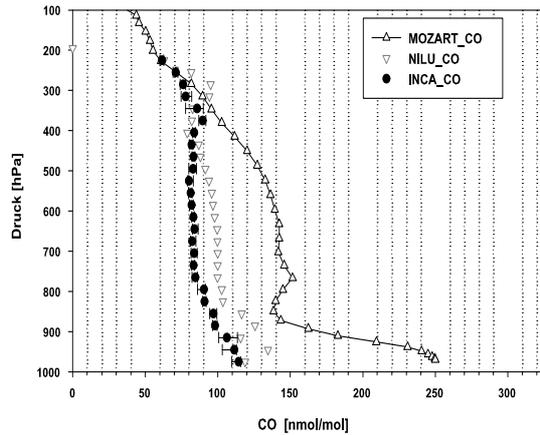
Abbildung 6.10 zeigt neben den NILU-Resultaten auch die Ergebnisse des MOZART-Modells. Die MOZART-Modellergebnisse und die Beobachtungen weichen sowohl in der unteren Troposphäre als auch in der mittleren Troposphäre erheblich voneinander ab. Erst oberhalb der Druckfläche von 300 hPa stimmen die Beobachtungen und Modellwerte überein. Die Überschätzung um mehr als 130 nmol/mol CO am Boden kann zum einen auf die grobe Auflösung des Modells und zum anderen auf eine unzureichende Aktualität der Emissionsdaten (EDGAR-1991) zurückgeführt werden. Emissionen von Großstädten wie Glasgow und Edinburgh tragen zur Erhöhung des CO-Mittelwertes in der Prestwick-Modellgitterbox bei.

Abbildungen 6.10 b)-d) zeigen für die Zeit vom 1. bis 10. Oktober die horizontale CO-Verteilung am Boden, in 500 hPa und 300 hPa. In den höheren Modellschichten ist der Einfluß der vorherrschenden zyklonalen Strömung über Großbritannien zu erkennen. Die Oberflächenemissionen, deren Maximum in Mitteleuropa liegt, werden in die mittlere und obere Troposphäre transportiert. Von dort aus folgen sie der zyklonalen Strömung gegen den Uhrzeigersinn, um schließlich Schottland zu erreichen. Je nach Ausprägung und Lage des Tiefdrucksystems beeinflussen europäische CO-Emissionen die mittlere Troposphäre über Prestwick. Für die Beispiele des 29.09.2000 und 1.10.2000 zeigen die Windvektorfelder bei 500 hPa in Abbildung 6.10 e) und f) eine Luftmassenströmung gegen den Uhrzeigersinn vom europäischen Festland nach Schottland.

Im Gegensatz zu CO sind die Differenzen zwischen simuliertem und gemessenem Stickoxidmischungsverhältnis wesentlich geringer. Obwohl es sich bei NO um ein sehr kurzlebiges Spurengas handelt, stimmt das von MOZART simulierte NO-Profil gut mit den Messungen in der mittleren und oberen Troposphäre überein (siehe Abbildung 6.11).

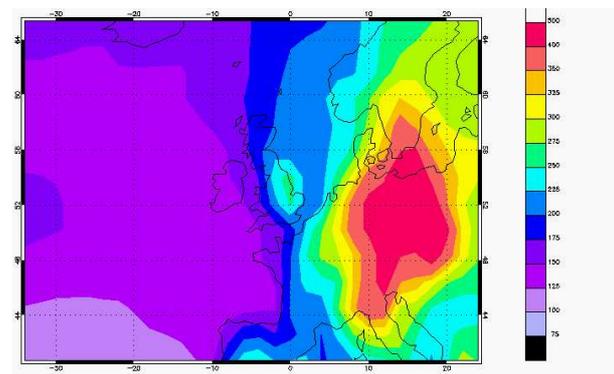
Mit dem NILU-CTM wurde ausschließlich die NO_x-Verteilung berechnet. In Abbildung 6.11 sind die simulierten NO_x-Profile und die INCA-Medianwerte dargestellt. In der oberen Troposphäre <400 hPa liegen die NILU-Ergebnisse deutlich unter den MOZART-Werten. Trotzdem liegen beide Simulationen im Schwankungsbereich der gemessenen Konzentrationen. In der mittleren Troposphäre (> 400 hPa) nehmen die NILU-NO_x-Konzentrationen, wie bei den Beobachtungen zum Boden hin, zu. MOZART zeigt erst in tieferen Höhen eine Zunahme der NO_x-Konzentrationen. Die um das dreifache höheren MOZART-Werte in Bodennähe von etwa 10 nmol/mol NO_x gegenüber dem NILU-CTM können sich aufgrund der Überschätzung von Oberflächenemissionen

a)



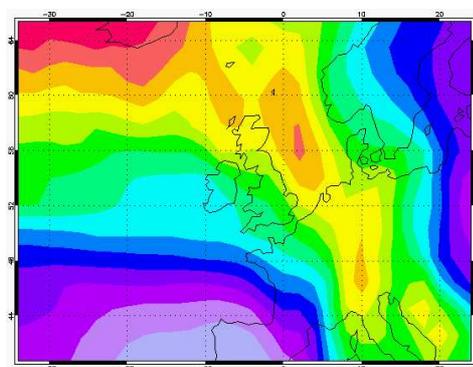
b)

1000 hPa: CO[nmol/mol]



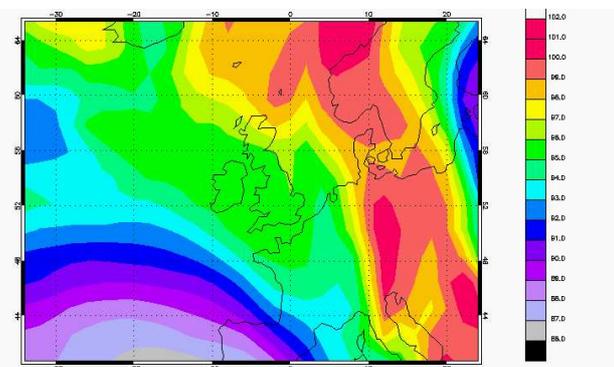
c)

500 hPa: CO[nmol/mol]

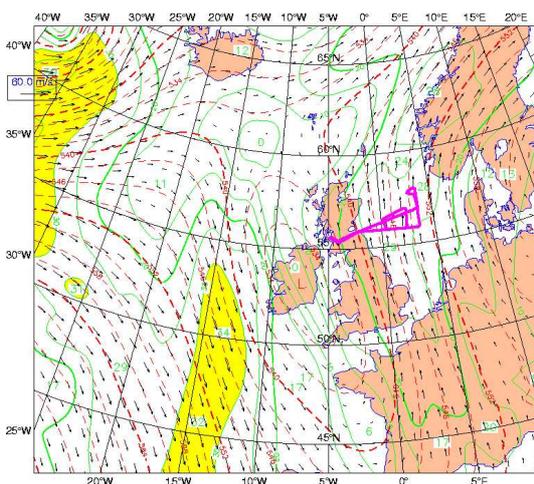


d)

300 hPa: CO[nmol/mol]



e)



f)

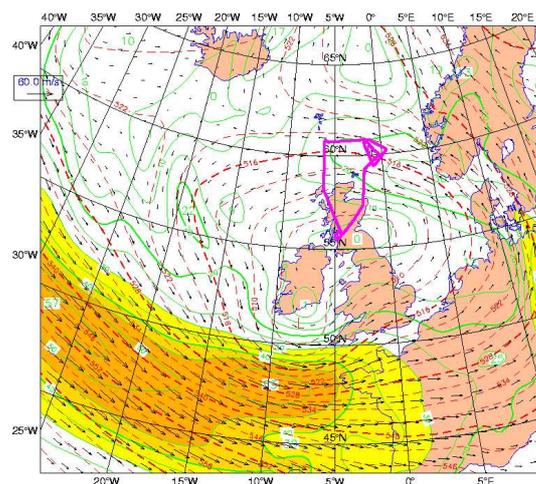


Abbildung 6.10: a) CO-Vertikalprofil im Vergleich zu MOZART- und NILU-Berechnungen
 b-d) Horizontale MOZART-CO-Verteilung in der Grenzschicht (b), 500 hPa (c) und 300 hPa (d) vom 1-10. Oktober 2000
 e-f) ECMWF-Windfelder über Europa bei 500 hPa am 29.09.2000 und 10.10.2000.

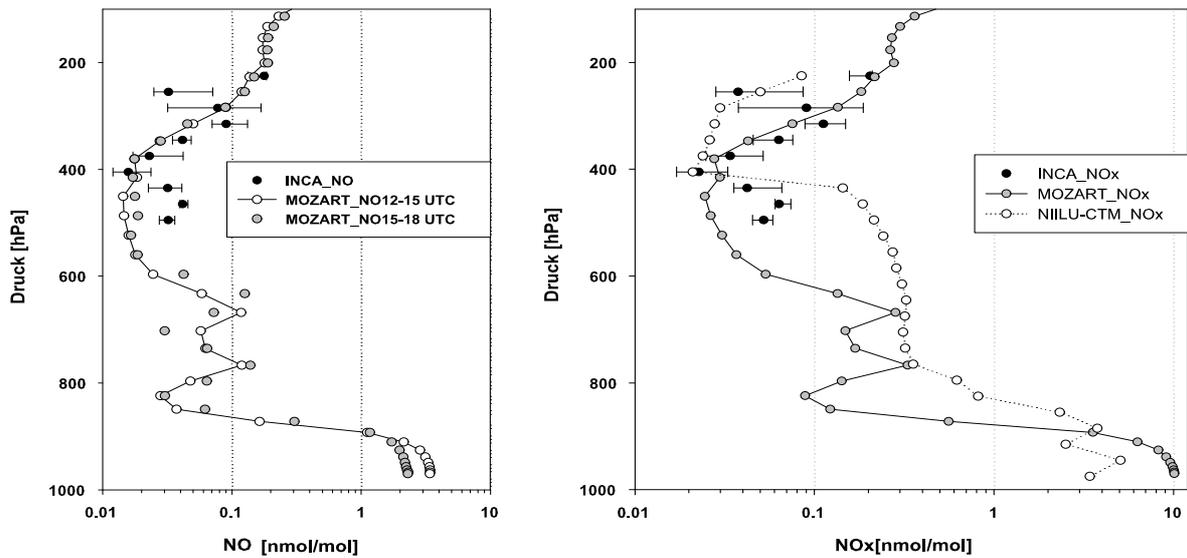


Abbildung 6.11: Vergleich der INCA- NO- und NO_x-Mediankonzentrationen, 25%- und 75%-Perzentile mit den Ergebnissen von MOZART (3h) und NILU (150s).

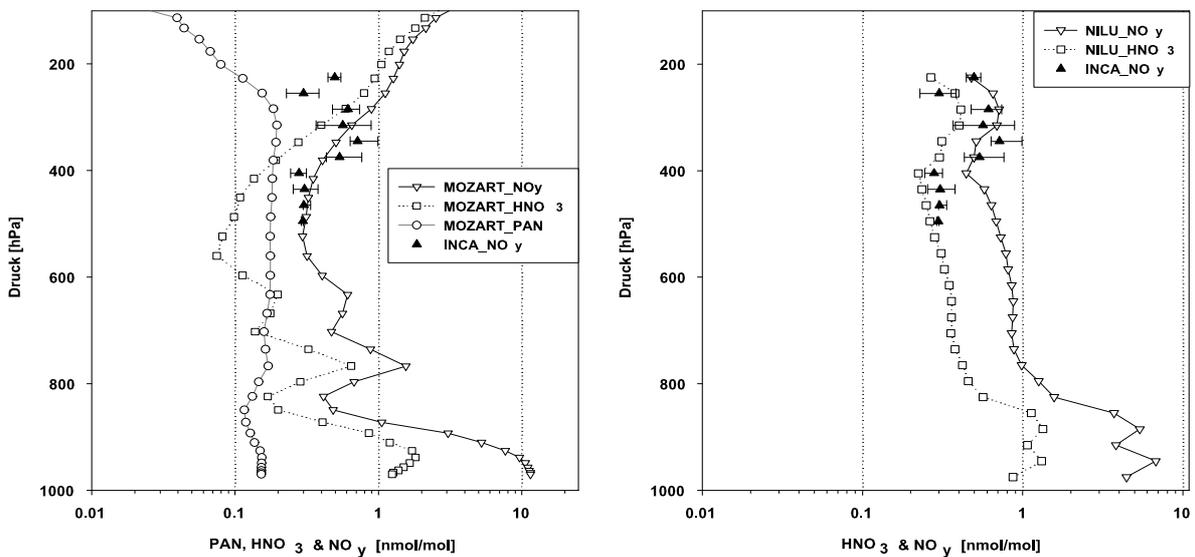


Abbildung 6.12: Vergleich der NO_y-Mediankonzentrationen, 25%- und 75%-Perzentile mit den Ergebnissen von MOZART (24h-Mittel) und NILU (150 s).

bzw. der groben Auflösung des Modellgitters ergeben.

Abbildung 6.12 zeigt die MOZART- und auch NILU-CTM-Ergebnisse für NO_y. Die Simulation der NO_y-Werte von MOZART ist in der mittleren und oberen Troposphäre bis einschließlich 300 hPa sehr gut. Lediglich die NO_y-Ergebnisse nahe der Tropopause wurden überschätzt, da vermutlich die Tropopausenhöhe als zu niedrig angenommen wurde. Die NILU-CTM-NO_y-

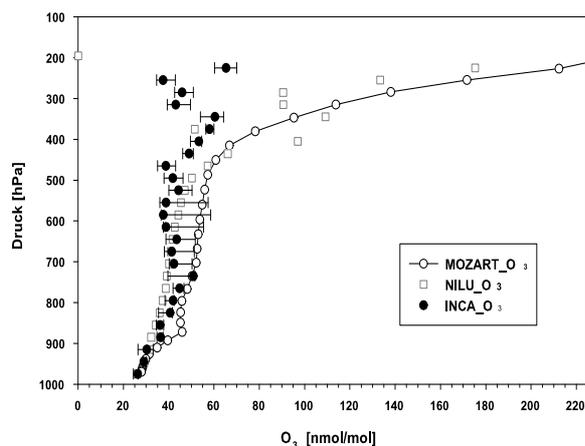
Ergebnisse stimmen in der oberen Troposphäre relativ gut überein, während unterhalb der 400 hPa-Druckfläche eine Überschätzung der Messergebnisse erfolgte. Dies kann zum Teil durch zu hohe HNO_3 -Konzentrationen in der mittleren Troposphäre erklärt werden. MOZART berechnete bei etwa 500 hPa weniger als die Hälfte der entsprechenden NILU-Konzentrationen. Die Differenzen zwischen den beiden Modellen könnten sich aus der unterschiedlichen Parametrisierung der nassen Deposition ergeben.

6.2.3 Ozon und Netto-Ozonproduktion

Abbildung 6.13a) zeigt die während INCA gemessenen O_3 -Profile im Vergleich zu den MOZART- und NILU-CTM-Ergebnissen. Die O_3 -Profile in Abbildung 6.13a) zeigen, dass in Bodennähe beide Modelle die O_3 -Werte gut reproduzieren. In der mittleren Troposphäre entsprechen die NILU-Simulationen den Medianwerten der Beobachtungen, während die berechneten MOZART-Konzentrationen in der Größenordnung der 75%-Perzentilen liegen. Die starke O_3 -Zunahme bei etwa 400 hPa ist vermutlich auf eine zu niedrig simulierte Tropopausenhöhe zurückzuführen.

Die MOZART-Berechnung der einzelnen Ozonproduktions- und Verlustterme von 12-15 UTC am 29. September 2000 ist in Abbildung 6.13b) dargestellt. Insbesondere in der unteren und mittleren Troposphäre ist die Netto-Ozonproduktion (P-Z) mit Maximalwerten von $9 \cdot 10^6$ (Moleküle/cm³)/s stark erhöht. Ihre hohe Variabilität ist allein der Ozonproduktion (P) zuzuschreiben. Die variable photochemische Aktivität in der mittleren Troposphäre hängt vermutlich von dem unterschiedlich effektiven Vertikal- bzw. Horizontaltransport der Ozonvorläufergase ab. Die Ozonerstörungsrate ist weniger variabel und nimmt mit der Höhe von $2 \cdot 10^6$ (Moleküle/cm³)/s auf Minimalwerte nahe Null in der Tropopause ab. Abbildung 6.13b) zeigt, dass über die gesamte

a)



b)

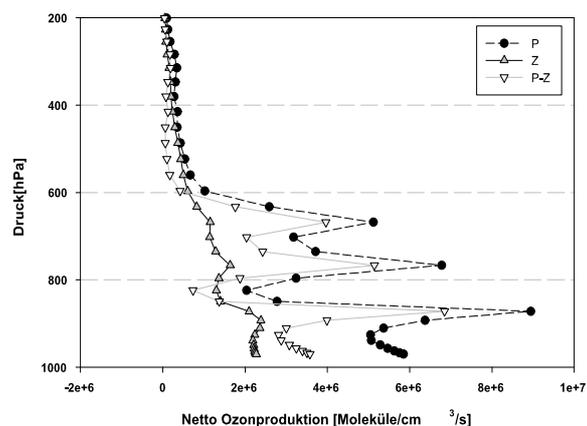


Abbildung 6.13: a) Vergleich der INCA- O_3 -Mediankonzentrationen, 25%- und 75%-Perzentile mit den Ergebnissen von MOZART (3h-Mittel) und NILU (150 s). b) MOZART-3h-Ozonproduktions P sowie -abbau Z und Differenz P-Z vom 29.09.2000.

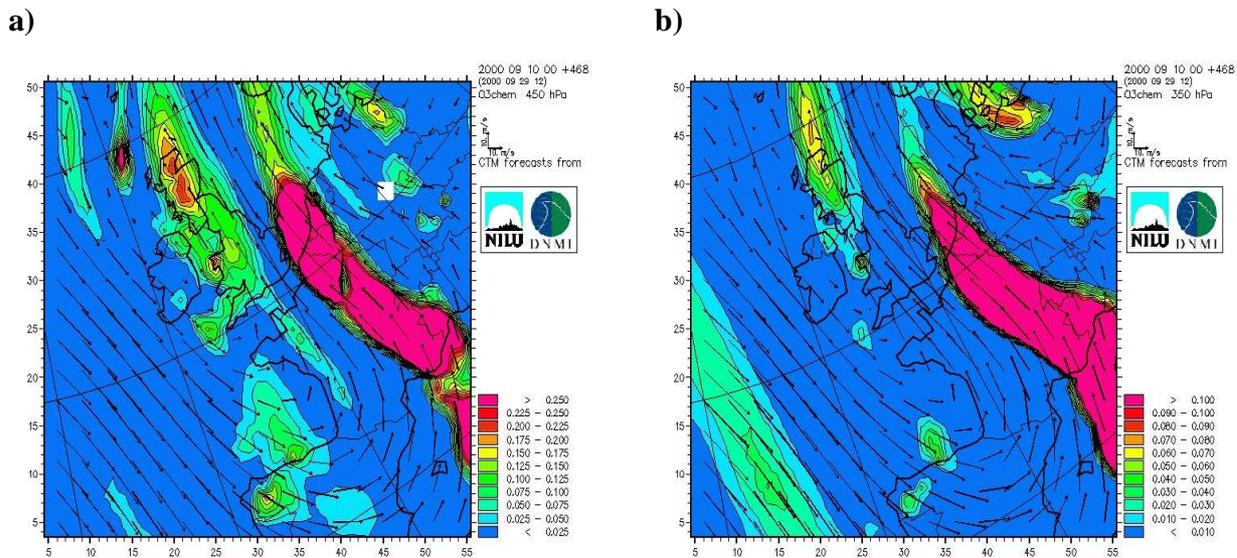


Abbildung 6.14: NILU-CTM-Netto-Ozonproduktionsrate [(nmol/mol)/h] für den 29.09.2000 zwischen 12 und 15 UTC. a) Druckfläche 450 hPa (6 km); Skala in 0.025 (nmol/mol)/h-Intervalle eingeteilt. b) Druckfläche 350 hPa (8 km); Skala in 0.01 (nmol/mol)/h-Intervalle eingeteilt.

Troposphäre die Ozonzerstörung geringer als die Ozonproduktion ist. Die eigenen Berechnungen mittels der INCA-Messungen, die die Kohlenwasserstoffchemie vernachlässigen (vgl. Kapitel 4.5), zeigen in der oberen Troposphäre zwischen 8-9 km vergleichbare Ozonproduktionsraten von $3 \cdot 10^5$ (Moleküle/cm³)/s. In der mittleren Troposphäre in der Höhe von 6 km sind die Ozonproduktionsraten von MOZART signifikant höher ($\sim 0.5 \cdot 10^6$ (Moleküle/cm³)/s) als die Ergebnisse der eigenen Berechnungen.

Die Netto-Ozonproduktionsrate, die mit dem NILU-CTM für die Höhen 6 km bzw. 8 km berechnet wurden, sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Wie bei den MOZART-Berechnungen ergeben sich höhere Ozonproduktionsraten in der mittleren Troposphäre als in der oberen Troposphäre. Die Netto-Ozonproduktion über Prestwick, die mittels der Messwerte in Kapitel 4.5 berechnet wurde, beträgt in 6 km und 8 km ca. 0.05 nmol/mol/h. Während diese Werte von den NILU-CTM-Resultaten für die mittlere Troposphäre um das 2-4-fache übertroffen werden, ergibt sich in 8 km Höhe eine gute Übereinstimmung. Die Regionen erhöhter Netto-Ozonproduktionsraten in Abbildung 6.14 sind vermutlich auf Transport von Ozonvorläufergasen aus Europa zurückzuführen. Werden maritime Luftmassen in die Messregion transportiert, wie z.B. bei Westwindlagen, sind wesentlich niedrigere Netto-Ozonproduktionsraten in der mittleren Troposphäre zu erwarten.

Die Netto-Ozonproduktionsraten aus der einfachen Abschätzung in der oberen Troposphäre sind gut mit den Modellergebnissen vergleichbar. Die höheren Ozonproduktionsraten über Prestwick im Vergleich zu Punta Arenas (Faktor 2-3 bzgl. der ausgewählten Fallstudien) sind durch die höheren Vorläufergaskonzentrationen bedingt. Berechnungen auf größerer Skala im Rahmen der MOZART-Modellevaluation ergaben [Horowitz et al., 2003], dass in den nordhemisphärischen Extratropen die vierfache Menge an O₃ im Vergleich zu den südhemisphärischen Extratropen produziert wird.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden In-situ-Messungen der Spurengase NO, NO_y, CO und O₃ in der mittleren und oberen Troposphäre an Bord des Forschungsflugzeuges Falcon des DLR in der Nord- und Südhemisphäre durchgeführt und analysiert. Die Messungen fanden im Rahmen von zwei INCA- (*Interhemispheric Differences in Cirrus properties due to Anthropogenic emissions*)-Kampagnen im Jahr 2000 statt. Die Haupteinsatzorte waren Punta Arenas, Chile (53 °S) und Prestwick, Schottland (55 °N). Die Instrumentierung war bei beiden Kampagnen dieselbe. NO wurde kontinuierlich mit Hilfe der Chemilumineszenztechnik mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s gemessen. Die Nachweisgrenze beträgt 3 pmol/mol und der Messfehler 10 % bei einer NO-Konzentration von 0.1 nmol/mol. Zusätzlich wurde ein zweiter NO-Detektor in Verbindung mit einem Goldkonverter verwendet, um die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen NO_y zu erfassen. O₃ und CO wurde mittels UV-Absorption und VUV-Fluoreszenz gemessen, mit einem Messfehler von je 5 % und einer Genauigkeit von 1 bzw. 2 nmol/mol. Die mit einem Filtradiometer gemessenen J(NO₂)-Photolysefrequenzen dienten dazu, zusammen mit den O₃- und NO-Messdaten die NO₂-Konzentrationen zu berechnen.

Die INCA-Messungen ermöglichten einen repräsentativen Vergleich der Spurengaskonzentrationen von NO, NO_y, CO und O₃ in der freien Troposphäre in einer stark belasteten Region in der Nordhemisphäre gegenüber einem Reinluftgebiet in der Südhemisphäre während des lokalen Herbstes. Zusätzlich wurde die Meridionalverteilung der Spurengase in der oberen Troposphäre während der Transferflüge von Deutschland nach Chile und zurück von 60 °N - 60 °S gemessen. Während der Monate März/April bzw. September/Oktober wurden 35 Messflüge durchgeführt. Davon nahm die Verfasserin an 20 Flügen als Messingenieurin an Bord der Falcon teil. Die gemessenen Spurengasverteilungen wurden hinsichtlich des Nord-Süd-Kontrastes, Signaturen bestimmter Spurengasquellen und der Breitenverteilung in der oberen Troposphäre analysiert. Die Messergebnisse für die mittleren Breiten wurden mit Simulationen von zwei globalen Chemie-Transport-Modellen verglichen und zur Berechnung von Netto-Ozonproduktionsraten verwendet.

Nord-Süd-Kontrast in mittleren Breiten

Mittelwerte für die gemessenen Spurengasprofile von NO, NO_y, CO und O₃ über Punta Arenas und Prestwick wurden verwendet, um den Nord-Süd-Kontrast für die Spurengaskonzentrationen während des lokalen Herbstes zu untersuchen. Um stratosphärische von troposphärischen Messungen separieren zu können, wurde mit Hilfe der CO-O₃-Korrelation für Punta Arenas und Prestwick O₃-Grenzwerte von 60 bzw. 100 nmol/mol ermittelt.

Die aus jeweils 9 Einzelprofilen bestimmten NO-, NO_y-, CO- und O₃-Mediankonzentrationen für die obere Troposphäre (8 km-Tropopause) sind über Prestwick 4.5 bzw. 3, 1.2, 1.5 mal höher als über Punta Arenas. In der mittleren Troposphäre (4-8 km) betragen die entsprechenden Faktoren 5, 7.8, 1.5 und 1.4. Diese signifikant höheren Werte in der Nordhemisphäre sind auf den Einfluss von anthropogenen Schadstoffquellen zurückzuführen wie z.B. Straßenverkehr, Industrie und Flugverkehr. Aufgrund der meteorologischen Bedingungen im Herbst 2000 wurde häufig belastete Kontinentalluft aus Europa oder Nordamerika in die mittlere und obere Troposphäre transportiert. Ein Vergleich mit früheren Messkampagnen wie NOXAR und POLINAT, die zur selben Jahreszeit und ebenfalls im Osten des nordatlantischen Flugkorridors durchgeführt wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem INCA-Datensatz.

Die Stickoxidmessungen in den mittleren Breiten in Südamerika sind die ersten Messungen in der freien Troposphäre in diesem Gebiet für Herbstbedingungen. Damit stellen sie einen wichtigen Beitrag für die Erstellung einer globalen Klimatologie für die atmosphärische Stickoxidverteilung dar. Eine verlässliche Bestimmung der niedrigen NO-Medianwerte von 5 pmol/mol in der mittleren Troposphäre über Punta Arenas konnte durch die niedrige Nachweisgrenze des eingesetzten NO-Detektors erreicht werden.

Anhand ausgewählter Fallstudien wurde mit Hilfe der NO-, O₃-, CO- und H₂O-Messdaten die Netto-Ozonproduktionsrate für mittlere Breiten in der Nord- und Südhemisphäre berechnet. Dabei wurde die Ozonproduktion aufgrund von Kohlenwasserstoffverbindungen vernachlässigt. Die Berechnung der einzelnen Ozonabbau- bzw. produktionssterme erfolgte auf Grundlage der Messdaten, einem Photolysemodell und OH-Klimatologien. Für Punta Arenas ergibt sich für die obere Troposphäre netto eine Ozonproduktion und für die mittlere Troposphäre aufgrund der niedrigen NO-Konzentration netto ein Ozonabbau. Der Übergang vom Ozonabbau zur Ozonproduktion findet in etwa 6 km Höhe bei einer NO-Konzentration von 6 pmol/mol statt. Im Gegensatz dazu ergaben Berechnungen für Prestwick sowohl für die mittlere als auch für die obere Troposphäre eine Netto-Ozonproduktion. Während hier die Ozonverluststerme etwa in derselben Größenordnung liegen, wie in Punta Arenas, sind die Ozonproduktionsterme um das dreifache höher. Der kritische NO-Grenzwert von ca. 20 pmol/mol wird in Prestwick weit überschritten und es ergibt sich eine Netto-Ozonproduktion zur Mittagszeit in der Größenordnung von $2 \cdot 10^5$ (Moleküle/cm³)/s bzw. 0.05 nmol/mol/h.

Meridionalverteilung von 60 °N - 60 °S

Die während INCA gemessene Meridionalverteilung zeigt einen deutlichen Nord-Süd-Gradienten für die Spurengaskonzentrationen in der oberen Troposphäre. Bei den Messungen in den Extratropen der Nordhemisphäre wurden großskalige Erhöhungen der NO-Hintergrundkonzentrationen gefunden, die in der Troposphäre entweder auf Blitzaktivität oder Transport von kontinental belasteter Grenzschichtluft zurückgeführt werden konnten. In der Nähe des Polarfront- und Subtropen-Strahlstroms kennzeichneten O₃-reiche Luftmassen den Einfluss der Stratosphäre.

Die Messungen in den südamerikanischen Tropen weisen in der oberen Troposphäre ein ausgeprägtes CO- und NO_y-Konzentrationsmaximum auf. Im Bereich von 12 °N bis 24 °S lagen die CO-Konzentrationen bei 120-180 nmol/mol. Dies entspricht etwa einer 1.5-fachen Erhöhung gegenüber den Konzentrationen in den Extratropen der Nordhemisphäre. NO- und NO_y-Konzentrationen waren in dieser Region ebenfalls erhöht (0.04-0.8 bzw. 0.3-1.8 nmol/mol) gegenüber den Messungen außerhalb der Tropen, während O₃ geringe Konzentrationen zwischen 21 und 48 nmol/mol aufwies. Mit Hilfe der Analyse von Satelliten-Infrarotbildern in Verbindung mit Rückwärtstrajektorien konnte gezeigt werden, dass die vermessenen Luftmassen in diesem Gebiet innerhalb der letzten 1-3 Tage durch Konvektion beeinflusst worden sind. Analysen der NO_y/CO-Korrelationen in den beobachteten Luftmassen bestätigen, dass Grenzschichtluft aus dem Amazonasgebiet durch hochreichende Konvektion in die obere Troposphäre transportiert wurde.

In der tropischen Grenzschichtluft sind hohe CO-Werte hauptsächlich mit der Oxidation von Methan und Kohlenwasserstoffen aus dem Regenwald verbunden und nur im geringen Umfang durch Industrie und Verkehr bedingt. Verbrennung von Biomasse spielt als CO-Quelle keine Rolle, da zur Zeit der Messungen in den südamerikanischen Tropen die Regenzeit herrschte. Zum Teil sind die beobachteten hohen CO-Konzentrationen jedoch auf einen Ferntransport von CO-Emissionen von afrikanischen Savannenbränden zurückzuführen, die über die innertropische Konvergenzzone hinweg nach Südamerika transportiert wurden.

Erhöhte CO-Konzentrationen in der oberen Troposphäre in den südamerikanischen Tropen wurden auch während des Rücktransfers beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die erhöhten CO-Konzentrationen während des gesamten Zeitraumes der INCA-Kampagne vorlagen und sich über die gesamten südamerikanischen Tropen erstreckten. Die großräumige CO-Erhöhung ist auf eine quasistationäre antizyklonale Strömung in der oberen Troposphäre zurückzuführen. Dieses sogenannte Bolivianische Höhenhoch ist typisch für die Regenzeit und verteilt die durch Konvektion hochtransportierte CO-reiche Grenzschichtluft weiträumig über die südamerikanischen Tropen. TROPOZ II-Messungen in der gleichen Region zeigen aufgrund ähnlicher synoptischer Bedingungen ebenfalls CO-Erhöhungen in der oberen Troposphäre.

Während des Fluges von Recife nach Sal wurden nördlich der ITKZ verschieden alte Abgasfahnen von westafrikanischen Savannenbränden gefunden. Aufgrund der Analyse der Spurengase O₃ und CO und der Rückwärtstrajektorien konnte bei der Landung in Sal eine frische Brandfahne (ca. 1-2 Tage alt) in der mittleren Troposphäre identifiziert werden.

Vergleich mit globalen Chemie-Transport-Modellen

Vergleiche der INCA-Messungen in mittleren Breiten der Südhemisphäre mit MOZART-Simulationen zeigen, dass im Modell die CO-Konzentrationen für Punta Arenas überschätzt werden. Die simulierten CO-Profile liegen für die gesamte Troposphäre etwa 20 % über den Messwerten. Dies ergibt sich vermutlich durch zu hohe lokale Bodenemissionen und Ferntransport von Waldbrandemissionen. Die Modellprofile für die kurzlebigen Stickoxide geben die Messungen in der mittleren und oberen Troposphäre hingegen gut wieder. Die gemessenen NO_y- und O₃-Konzentrationen in der oberen Troposphäre werden von MOZART deutlich überschätzt. Dies kann zum einen an einer unzureichenden vertikalen Auflösung des Modells in der Tropopausenregion liegen und zum anderen an der Überschätzung des Stratosphären-Troposphärenaustausches im Modell. Mit Ausnahme der Tropopausenregion wurden gute Übereinstimmungen der Modellergebnisse mit den gemessenen O₃- und NO_x-Messdaten gefunden. Die im Modell für Punta Arenas berechnete Netto-Ozonproduktion bestätigen die Abschätzungen aus den eigenen Rechnungen.

Für den Vergleich mit INCA-Messungen in mittleren Breiten der Nordhemisphäre standen Berechnungen von MOZART und des von NILU betriebenen Chemie-Transport-Modells zur Verfügung. Das gemessene CO-Profil bei Prestwick wurde mit dem regionalen NILU-Modell gut wiedergegeben. MOZART dagegen überschätzt die CO-Messungen zum Teil um mehr als das Doppelte. Dies kann durch die grobe horizontale Auflösung des Modells sowie zu hoch angenommene Bodenemissionen verursacht sein. Die Spurengasverteilungen von NO, NO_x, NO_y und O₃ werden innerhalb des Fehlerbereiches der Messungen gut wiedergegeben.

Die mit den Modellen für Prestwick berechneten Netto-Ozonproduktionsraten stimmen mit den Ergebnissen der eigenen Berechnungen für die obere Troposphäre gut überein. Lediglich in der mittleren Troposphäre wurden niedrigere Netto-Ozonproduktionsraten im Vergleich zu den CTM-Simulationen berechnet. Diese Unterschätzung ist vermutlich auf die Vernachlässigung der Kohlenwasserstoffchemie zurückzuführen.

Ausblick

Die O₃- bzw. CO-Daten der INCA-Meridionalverteilung können mit früheren Messdatensätzen (z.B. Seiler und Fishman [1981]) verglichen werden, um mögliche Trends für die Hintergrundkonzentrationen der Extratropen zu untersuchen. Weitere Spurengasmessungen sind notwendig, um eine statistische Auswertung von Zeitreihen zu ermöglichen. Zur Erweiterung der Stickoxidklimatologie sind ab 2004 Messungen von der DLR-Spurengasmessgruppe im Rahmen des Forschungsprojektes CARIBIC geplant. Messungen von NO sind insbesondere in Reinluftgebieten von Bedeutung, um zu analysieren, ob photochemische Verlustprozesse das Ozonbudget bestimmen. Simultane Messungen von O₃, NO, CO, H₂O, OH und Kohlenwasserstoffverbindungen erlauben, die photochemische Aktivität in der Troposphäre genauer zu quantifizieren.

Großräumige Spurengaserhöhungen, die während der INCA-Kampagne gemessen wurden, können mit Hilfe von globalen Chemie-Transport-Modellen im Detail analysiert werden. Durch eine Markierung der verschiedenen Emissionen im Modell kann die Herkunft der Luftmassen und der Beitrag der verschiedenen Quellen zur beobachteten Spurengasverteilung berechnet werden.

Die INCA-Flugzeugmessungen sind auch zur Validierung von Satellitendaten geeignet. Insbesondere die Messungen in der Südhemisphäre sind dafür interessant, da in diesem Gebiet erst wenige Messungen vorliegen. Die bei Punta Arenas gemessenen CO-Profile wurden bereits zur Validierung des MOPITT- Instrumentes des NASA-EOS-Terra-Satelliten verwendet [Emmons et al., 2003b].

Ein aktueller Forschungsschwerpunkt ist die Untersuchung der Spurengasverteilung in den Tropen. Untersuchungen zum Transport und zur Bildung von Stickoxiden in elektrisch aktiven Gewitterwolken in den Tropen sollen im Rahmen der TROCCINOX-Kampagne in Brasilien im Januar/Februar 2004 durchgeführt werden. Die Spurengasmessungen finden an Bord der Falcon des DLR und auf dem Höhenforschungsflugzeug Geophysica statt. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen ist der Eintrag von Spurenstoffen in die tropische Übergangsschicht zur Stratosphäre (*tropical tropopause layer - TTL*).

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

AAOE	<i>Airborne Antarctic Ozone Experiment</i>
ABLE	<i>Atmospheric Boundary Layer Experiment</i>
AWI	Alfred Wegener Institut
CARIBIC	<i>Civil Aircraft for Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container</i>
CB	Cumulonimbus
CITE	Chemical Instrument Test and Evaluation
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CNC	Kondensationskernzähler, <i>condensation nucleus counter</i>
CNRS	<i>centre national de la recherche scientifique</i>
CTM	Chemie-Transport-Modell
C-GCM	<i>chemistry general circulation models</i>
D	Deposition
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DNMI	<i>Det Norske Meteorologiske Institutt</i>
E	Empfindlichkeit
ECMWF	<i>European Centre for Weather Forecasts</i>
EMEP	<i>cooperative programme for monitoring and evaluation of air pollutants in Europe</i>
EOS	<i>Earth observing system</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EU	Europäische Union
EULINOX	<i>European Lightning Nitrogen Experiment</i>
FB	Flugbetrieb
FSSP	<i>Forward Scattering Spectrometer Probe</i>
GHRC	<i>Global Hydrology Resource Center</i>
GOES	<i>Geostationary Operational Environmental Satellite</i>
HK	Hauptkammermodus

I	Lichtintensität
INCA	<i>INterhemispheric differences in Cirrus Properties due to Anthropogenic emissions</i>
IPA	Institut Physik der Atmosphäre
IPCC	<i>International Panel for Climate Change</i>
ITM	<i>Institute of Applied Environmental Research</i>
ITKZ	Innertropische Konvergenzzone
KNMI	<i>Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut</i>
LaMP	<i>Laboratoire de Météorologie Physique</i>
LaRC	<i>Langley Research Center</i>
LBA	<i>Large-Scale Biosphere Atmosphere</i>
LMD	<i>Laboratoire de Météorologie Dynamique du CNRS</i>
McIDAS	<i>Man-computer Interactive Data Access System</i>
MFC	<i>mass flow controller</i>
MOPITT	<i>Measurement Of Pollution In The Troposphere</i>
MOZAIC	<i>Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus In Service Aircraft</i>
MOZART	<i>Model of Ozone and related Tracers</i>
NAFC	<i>North Atlantic Flight Corridor</i>
NAN	Nicht abreagiertes NO
NARE	<i>North Atlantic Regional Experiment</i>
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NCAR	<i>National Center for Atmospheric Research</i>
NILU	<i>Norwegian Institute for Air Research</i>
NERC	<i>Natural Environment Research Council</i>
NMKW	Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe
NN	Normal Null
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
NOXAR	<i>Measurements of Nitrogen Oxides and ozone along Air routes</i>
OSEI	<i>Operational Significant Event Imagery</i>
OTD	<i>Optical Transient Detector</i>
P	chemische Ozonproduktionsrate
PAG	<i>Pure Air Generator</i>
PAN	Peroxyacetylnitrat
POLINAT	<i>Pollution from Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor</i>
PSAP	<i>Particle Soot Absorption</i>
PVU	<i>potential vorticity unit</i>
R	organischer Rest
S	Signal
SIMOC	<i>for Simultaneous measurements using microwave optical and chemical methods</i>

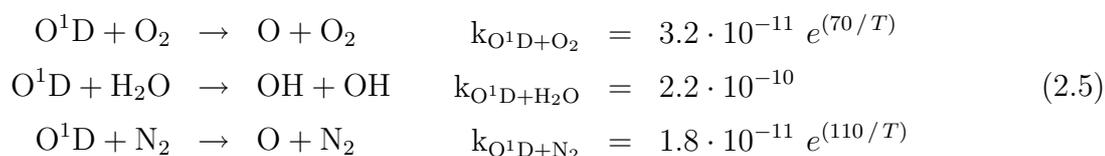
SONEX	<i>Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Experiment</i>
STE	<i>stratosphere troposphere exchange</i>
STRATOSZ	<i>Stratospheric Ozone Experiment</i>
SUCCESS	<i>SUBsonic aircraft Contrail and Clouds Effects Special Study</i>
SZA	<i>solar zenith angle</i>
T	Transportprozesse
TIR	Strahlungstemperatur
TOMS	<i>Total Ozone Mapping Spectrometer</i>
TRMM	<i>Tropical Rainfall Measuring Mission</i>
TROCCINOX	<i>Tropical Convection, Cirrus and Nitrogen Oxides Experiment</i>
TROPOZ	<i>Tropospheric Ozone Experiment</i>
TROZ	Troposphärisches Ozon
TTL	<i>Tropical Tropopause Layer</i>
UTC	Universal time coordinate
VK	Vorkammermodus
WMO	<i>World Meteorological Organization</i>
ZA	<i>Zero Air</i>
Z	Ozonzerstörungsrate

Anhang B

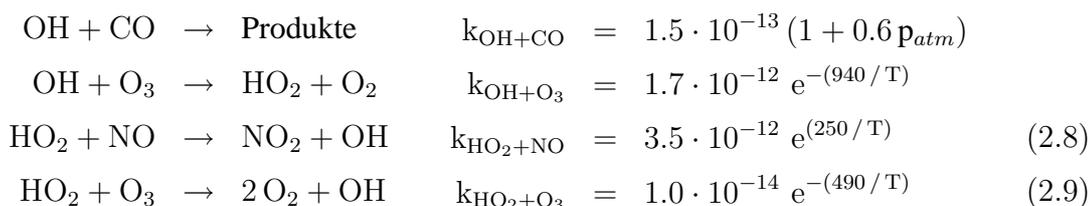
Chemische Reaktionen

Die folgenden Reaktionen wurden zur Berechnung der Netto-Ozonproduktion und NO_x -Konzentrationen verwendet. Die angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind aus der 14. Ausgabe der JPL Veröffentlichung mit k_i [($\text{cm}^3/\text{Molekül}$)/s] und T [K] [Sander et al., 2003].

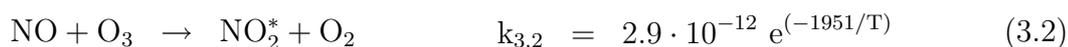
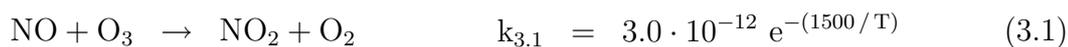
O^1D -Reaktionen



HO_x -Reaktionen



NO_x -Reaktionen



Literaturverzeichnis

- Alexander, L. und P. Jones. Updated precipitation series for the U.K. and discussion of recent extremes. *Atmos. Sci. Lett.*, 1:doi:10.1006/asle.2001.0025, 2001.
- Andreae, M. *Biomass Burning: Its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate*, Seiten 3–21. *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biosphere Implications*. MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.*, 34:2063–2101, 2000. alphabetisch.
- Baehr, J., H. Schlager, H. Ziereis, P. Stock, P. van Velthoven, B. R., J. Ström und U. Schumann. Aircraft observations of NO, NO_y, CO, and O₃ in the upper troposphere from 60°N to 60°S - Interhemispheric differences at mid-latitudes. *J. Geophys. Res.*, 30 (11), doi:10.1029/2003GL016935:1598, 2003.
- Bethan, S., G. Vaughan und S. Reid. A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Q.J.R.Meteorol.Soc.*, 122:929–944, 1996.
- Bjerknes, V. Synoptical representation of atmospheric motions. *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 36: 167–286, 1910.
- Blackburn, M. und B. Hoskins. The UK record-breaking wet autumn 2000. University Global Atmospheric Modelling Programme. *UGAMP Newsletter*, 24:38–40, 2001.
- Bradshaw, J., D. Davis, G. Grodinsky, S. Smyth, N. R., S. Sandholm und S. Liu. Observed Distributions of Nitrogen Oxides in the Remote Free Troposphere from the NASA GTE Programs. *Review of Geophysics*, 38:61–116, 2000.
- Brasseur, G. und S. Solomon. *Aeronomy of the middle atmosphere*. D. Reidel Publishing Company, 425 S., 2nd ed. Auflage, 1986.
- Brasseur, G., D. Hauglustaine, S. Walters, P. Rasch, J.-F. Müller, C. Granier und X. Tie. MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers - 1. Model description. *J. Geophys. Res.*, 103:28265–28289, 1998.

- Browning, K., M. eds.: Shapiro und S. Gronas. *Mesoscale aspects of extratropical cyclones: an observational perspective, in The life cycles of extratropical cyclones*. American Meteorological Society, Boston, 265-283, 1999.
- Browning, K., M. Hardman, T. Harrold und C. Pardoe. Structure of rainbands within a mid-latitude depression. *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 36:167–286, 1973.
- Brune, W., I. Faloon, D. Tan, A. Weinheimer, T. Campos, B. Ridley, S. Vay, J. Collins, G. Sachse, L. Jaegle und D. Jacob. Airborne in situ OH and HO₂ observations in the cloud-free troposphere and lower stratosphere during SUCCESS. *Geophys. Res. Lett.*, 26:3077–3080, 1998.
- Brunner, D. *One year climatology of nitrogen oxides and ozone in the tropopause region - results from B-747 aircraft measurements*. dissertation, ETH Zürich, 1998. Diss. ETH No. 12556.
- Brunner, D., J. Staehelin und D. Jeker. Large-Scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone. *Science*, 282:1305–1309, 1998.
- Brunner, D., J. Staehelin, H. Rogers, M. Köhler, D. Pyle, J. Haugustaine, L. Jourdain, T. Berntsen, M. Gauss, I. Isaksen, E. Meijer, P. v. Velthoven, G. Pitari, E. Mancini, V. Grewe und R. Sausen. An Evaluation of the Performance of Chemistry Transport Models by Comparison with Research Aircraft Observations. Part 1: Concepts and overall Model Performance. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3:2499–2545, 2003.
- Brunner, D., J. Staehelin, H. Wernli und U. Schumann. Nitrogen oxides and ozone in the tropopause region of the Northern Hemisphere: Measurements from commercial aircraft in 1995/1996 and 1997. *J. Geophys. Res.*, 106:27673–27699, 2001.
- Chang, E. Characteristics of wave packets in the upper troposphere. Part II: Seasonal and hemispheric variations. *J. Atm. Sci.*, 56:1729–1747, 1999.
- Crutzen, P. und E. Stoermer. Die Erde im Griff des Menschen. *Max-Planck-Forschung -Das Wissenschaftsmagazin der Max-Planck Gesellschaft*, 3:15–16, 2000.
- Dickerson, R., G. Huffman, W. Luke, L. Nunnermacker, K. Pickering, A. Leslie, C. Lindsey, W. Slinn, T. Kelly, P. Daum, A. Delany, J. Greenber, P. Zimmermann, J. Boaan, J. Ray und H. Stedman. Thunderstorms: an important mechanism in the transport of air pollutants. *Science*, 231:460–464, 1987.
- Dickerson, R., D. Stedmen und A. Delany. Direct measurement of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, 87:4933–4946, 1982.
- Drummond, J. W., D. Ehhalt und A. Volz. Measurements of nitric oxide between 0-12km altitude and 67°N-60°S latitude obtained during STRATOZ III. *J. Geophys. Res.*, 93:15831–15849, 1988.

- Drummond, J., A. Volz und D. Ehhalt. An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO-measurements. *J. Atmos. Chem.*, 2:287–306, 1985.
- Eckhardt, S., A. Stohl, H. Wernli, C. Forster, P. James und N. Spichtinger. A 15-Year Climatology of Warm Conveyor Belts. *Journal of Climate*, JCL-4453:submitted July, 2003. July 2003.
- Edwards, D., J.-F. Lamarque, J.-L. Attié, L.-K. Emmons, A. Richter, J.-P. Cammas, J. Gille, G. Francis, M. Deeter, Z. D. Warner, J., D. J. Lyjak, L.V. und J. Burrows. Tropospheric Ozone Over the tropical Atlantic: A Satellite Perspective. *J. Geophys. Res.*, submitted:1–11, 2003.
- Ehhalt, D. und F. Rohrer. *The impact of commercial aircraft on tropospheric ozone.*, volume 7th BOC Pristley Conference. The Royal Society of Chemistry, Lewisburg, Pennsylvania, USA, 1995.
- Ellis, E. Technical assistance document for the chemiluminescence measurement of nitrogen dioxide. *EPA*, E600 / 4-75-003, 1976.
- Emmons, L. K., P. Hess, A. Klonecki, X. Tie, L. Horowitz, K. D. Lamarque, J.-F., G. Brasseur, E. Atlas, E. Browell, C. Cantrell, F. Eisele, L. Mauldin, J. Merrill, B. Ridley und R. Shetter. Budget of tropospheric ozone during topse from two chemical transport models. *J. Geophys. Res.*, 108:8372,doi:10.1029/2002JD002665, 2003a.
- Emmons, L. Data composites of airborne observations of tropospheric ozone and its precursors. *J. Geophys. Res.*, 105:20497–20538, 2000.
- Emmons, L., M. Deeter, E. D. Attié, J.L., J. Gille, S.-P. Ho, B. Khattatov, J.-F. Lamarque, J. Warner, V. Yudin, D. Ziskin, J. Chen, D. Mao, J. Drummond, P. Novelli, G. Sachse, M. Coffey, J. Hannigan, C. Gerbig, S. Kawakami, Y. Kondo, N. Takegawa, J. Baehr und H. Ziereis. Validation of MOPITT CO retrievals with aircraft in situ profiles. *J. Geophys. Res.*, submitted, 2003b.
- Fabian, P. A theoretical investigation of tropospheric ozone and stratospheric-tropospheric exchange processes. *Pure and Appl. Geophys.*, 106-108:1044–1057, 1973.
- Fabian, P. *Leben im Treibhaus - Unser Klimasystem - und was wir daraus machen.* Springer Verlag, 2002.
- Fabian, P. und P. Pruchniewicz. Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variations. *J. Geophys. Res.*, 82:2063–2073, 1977.
- Fahey, D., C. Eubank, G. Hübler und F. Fehsenfeld. Evaluation of a Catalytic Reduction Technique for the Measurement of total Reactive Odd-Nitrogen NO_y in the Atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, 3:435–468, 1985.
- Faloona, I., D. Tan, W. Brune, L. Jaegle, Y. Jacob, D.J. Kondo, M. Koike, R. Chatfield, R. Pueschel, G. Ferry, G. Sachse, S. Vay, B. Banderson, J. Hannon und H. Fuelberg. Observations of HO_x

- and its relationships with NO_x in the upper troposphere during SONEX. *J. Geophys. Res.*, 105: 3771–3783, 2000.
- Feigl, C. Aufbau und Charakterisierung eines Messsystems für NO , NO_2 und NO_y : Laboruntersuchungen und Einsatz in der unteren arktischen Stratosphäre. *DLR, Forschungsbericht*, 98-21, 1998.
- Finlayson Pitts, B. J. und J. Pitts. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. 1986.
- Fischer, H., F. Wienhold, P. Hoor, O. Bujok, C. Schiller, P. Siegmund, M. Ambaum, H. Scheeren und J. Lelieveld. Tracer correlations in the northern high latitude lowermost stratosphere: Influence of cross-tropopause mass exchange. *Geophys. Res. Lett.*, 27:97–100, 2000.
- Fishman, J., W. Seiler und P. Haagenson. Simultaneous presence of O_3 and CO bands in the troposphere. *Tellus*, 32:456–463, 1980.
- Flatøy, F. und Ø. Hov. Three-dimensional model studies of exchange processes in the troposphere over Europe. *J. Geophys. Res.*, 100:11465–11481, 1995.
- Flatøy, F. und Ø. Hov. Three-dimensional model studies of the effect of NO_x emissions from aircraft on ozone in the upper troposphere over Europe and the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 101:1401–1422, 1996.
- Flatøy, F. und Ø. Hov. NO_x from lightning and the calculated chemical composition of the free troposphere. *J. Geophys. Res.*, 102:21373–21381, 1997.
- Flatøy, F. und Ø. Hov. Chemical forecasts used for measurements flight planning during POLINAT 2. *Geophys. Res. Lett.*, 27:951–954, 2000.
- Folkens, I. und R. Chatfield. Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high NO_x . *J. Geophys. Res.*, 105:11585–11599, 2000.
- Fontjin, A., A. Sabasell und R. Ronco. Homogeneous chemiluminescent measurements of nitric oxide with ozone. Implications for continuous selective monitoring of gaseous air pollutants. *Anal. Chem.*, 42:575–579, 1970.
- Galanter, M., H. Levy und G. R. Carmichael. Impacts of biomass burning on tropospheric CO , NO_x , and O_3 . *J. Geophys. Res.*, 105:6633–6653, 2000.
- Gandu, A. und P. Silva Diaz. Impact of tropical heat sources on the south american tropospheric upper circulation and subsidence. *J. Geophys. Res.*, 103:6001–6015, 1998.

- Gatti, L., A. Cordova, A. Yamazaki, P. Artaxo, A. Guenther, M. Silva Dias und F. Meixner. In: A changing atmosphere, 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Torino, Italy, Trace gases Measurements in the Amazon Basin During the Wet and Dry season. 2001. ed.: Hjorth, J. and Raes, F.
- Gayet, J. Quantitative measurements of microphysical and optical properties of cirrus clouds: Evidence of small ice crystals. *Geophys. Res. Lett.*, 29:doi: 10.1029/2001GL014342, 2002.
- Gerbig, C., D. Kley, A. Volz-Thomas, J. Kent, K. Dewey und D. McKenna. Fast response resonance fluorescence co measurements aboard the c130: Instrument characterization and measurements made during north atlantic regional experiment 1993. *J. Geophys. Res.*, 101:29229–29238, 1996.
- Gerbig, C., S. Schmitgen, D. Kley und A. Volz-Thomas. An improved fast response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument. *J. Geophys. Res.*, 104:1699–1704, 1999.
- Graedel, T. E. und P. J. Crutzen. *Chemie der Atmosphäre*. Heidelberg, 1994.
- Gregory, G., E. Browell, L. Warren und C. Hudgins. Amazon Basin Ozone and Aerosol: Wet Season Observations. *J. Geophys. Res.*, 95:16903–16912, 1990.
- Grewe, V. und M. Dameris. Calculating the global mass exchange between troposphere and stratosphere. *Ann. Geophysicae.*, 14:431–442, 1996.
- Guenther, A., C. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, W. Lerdau, M. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor und P. Zimmermann. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.*, 100: 8873, 1995.
- Haagen-Smit, A. Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. *Indust. Engin. Chem*, 44: 1342–1346, 1952.
- Haaks. Aero-Laser, Handbuch CO-Analysator AL 5001. *Version 1.01*, 1999.
- Hao, W. und M.-H. Liu. Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning. *Globa. Biochem. Cycles*, 8:495–503, 1994.
- Harriss, R., G. Sachse, G. Hill, L. Wade und G. Gregory. Carbon monoxide over the amazon basin during the wet season. *J. Geophys. Res.*, 95:16927–16932, 1990.
- Hauf, T., P. Schulte, R. Alheit und S. H. Rapid vertical trace gas transport by an isolated midlatitude thunderstorm. *J. Geophys. Res.*, 100:22957–22970, 1995.
- Hauglustaine, D. A., G. Brasseur, S. Walters, P. Rasch, J.-F. Müller, L. Emmons und M. Carroll. Mozart, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers - 2. model results and evaluation. *J. Geophys. Res.*, 103:28291–28335, 1998.

- Hauser, C. Charakterisierung eines messsystems zur bestimmung der NO_2 -photolysefrequenz in der troposphäre labormessungen und flugzeugmessungen. *Diplomarbeit*, Institut Physik der Atmosphäre, DLR, Oberpfaffenhofen, 2002.
- Herman, R., C. Webster, R. May, D. Scott, H. Hu, E. Moyer, P. Wennberg, T. Hanisco, E. Lanzendorf, R. Salawitch, Y. Yung, J. Margitan und T. Bui. Measurements of CO in the upper troposphere and lower stratosphere. *Chemosphere-Global Change Science*, 1:173–184, 1999.
- Hoerling, M., T. Schaak und A. Lenzen. Global objective tropopause analysis. *Mon. Wea. Rev.*, 119:1816–1831, 1991.
- Holland, E., F. Dentener, B. Braswell und J. Sulzman. Contemporary and pre-industrial reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, 46:7–43, 1999.
- Holloway, T., H. Levy II und P. Kasibhatla. Global distribution of carbon monoxide. *J. Geophys. Res.*, 105:12124–12147, 2000.
- Holton, J., P. Haynes, M. McIntyre, A. Douglass, R. Rood und P. L. Stratosphere troposphere exchange. *Rev. Geophys.*, 33:403–439, 1995.
- Horowitz, L., S. Walters, D. Mauzerall, L. Emmons, P. Rasch, C. Granier, X. Tie, J.-F. Lamarque, M. Schultz und G. Brasseur. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2. *J. Geophys. Res.*, submitted May, 2003.
- Houghton, J., G. D. N. M. Ding, Y., P. van der Linden, X. Dai, K. Maskell und J. C.A. *Climate Change 2001: The Scientific Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. Number 944 S. Cambridge, Cambridge, England, 2001.
- Hübler, G., D. Fahey, K. Kelly, D. Montzka, M. Carroll, A. Tuck, L. Heidt, W. Pollock, G. Gregory und J. Vedder. Redistribution of reactive odd nitrogen in the lower arctic stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 17:453–456, 1990.
- Huntrieser, H., C. Feigl, H. Schlager, F. Schröder, C. Gerbig, P. van Velthoven, F. Flato, C. Théry, A. Petzold, H. Höller und U. Schumann. Airborne measurements of NO_x , tracer species and small particles during the European Lightning Nitrogen Oxides Experiment. *J. Geophys. Res.*, 107, 2002.
- IPCC. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1990. 365 S.
- IPCC. *Aviation and the Global Atmosphere. A Special Report of IPCC Working Groups I and III*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999.
- Jacob, D. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atm. Environ.*, 34:2131–2159, 2000.

- Jaegle, L., D. Jacob, W. Brune, I. Faloon, D. Tan, B. Heikes, Y. Kondo, G. Sachse, B. Anderson, G. Gregory, H. Singh, R. Poeschel, G. Ferry, D. Blake und R. Shetter. Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes. *J. Geophys. Res.*, 105:3877–3892, 2000.
- Jaegle, L., D. Jacob, D. Hagen, G. Sachse, Y. Wang, A. Weinheimer, B. Ridley und T. Campos. Sources and chemistry of NO_x in the upper troposphere over the United States. *Geophys. Res. Lett.*, 25:1705–1708, 1998.
- Jeker, D., L. Pfister, A. Thompson, D. Brunner, D. Boccippio, K. Pickering, H. Wernli, Y. Kondo und J. Staehelin. Measurements of nitrogen oxides at the tropopause: Attribution to convection and correlation with lightning. *J. Geophys. Res.*, 105:3679–3700, 2000.
- Jones, C. und J. Schemm. The influence of intraseasonal variations on medium- to extended range weather forecasts over South America. *Monthly Weather Review*, 128:486–494, 1999.
- Jonquieres, I. und A. Marengo. Distribution by deep convection and long-range transport of CO and CH₄ emissions from the Amazon basin, as observed by airborne campaign TROPOZ II during the wet season. *J. Geophys. Res.*, 103:19075–19091, 1998.
- Jonquieres, I., A. Marengo und A. Maalej. Study of ozone formation and transatlantic transport from biomass burning emissions over West Africa during the airborne Tropospheric Ozone Campaigns TROPOZ I and TROPOZ II. *J. Geophys. Res.*, 103:19059–19073, 1998.
- Junkermann, W., U. Platt und A. Volz-Thomas. A Photoelectric Detector for the Measurement of Photolysis frequencies of Ozone and other Atmospheric Molecules. *J. Atmos. Chem.*, 8:203–227, 1989.
- Kanakidou, M. e. a. Three-dimensional global simulations of tropospheric CO distributions: Results of the GIM/IGAC intercomparison 1997 exercise. *Chemosphere: Global Change Science*, 1:263–282, 1999.
- Klett-Perthes. *Die Lufthülle der Erde I- Physikalische Grundlagen (Poster)*. Justus Perthes Verlag Gotha GmbH, Justus Perthes Str. 3-5 99867 Gotha, 2000.
- Kondo, Y., H. Ziereis, S. Koike, M. and Kawakami, G. L. Gregory, G. W. Sachse, J. B. Singh, D. D. Davis und J. T. Merrill. Reactive nitrogen over the Pacific Ocean during PEM-West A. *J. Geophys. Res.*, 101:1809–1828, 1996.
- Law, K., P. Plantevin, V. Thouret, A. Marengo, W. Asman, M. Lawrence, P. Crutzen, J. Müller, D. Hauglustaine und M. Kanakidou. Comparison between global chemistry transport model results and Measurements of Ozone and Water Vapor by Airbus in Service Aircraft (MOZAIC)-data. *J. Geophys. Res.*, 105, 2000.
- Lelieveld, J. und P. Crutzen. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *J. Atmos. Chem.*, 12:229–267, 1991.

- Levy II, H., W. Moxim, A. Klonecki und P. Kasibhat. Simulated tropospheric NO_x: Its evaluation, global distribution and individual source contributions. *J. Geophys. Res.*, 104:26279 – 26306, 1999.
- Liou, K.-N. Influence of cirrus clouds on weather and climate processes: A global perspective. *Monthly Weather Review*, 114:1167–1199, 1986.
- Liu, S., M. McFarland und D. Kley. Tropospheric NO_x and O₃ Budgets in the Equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.*, 88:1360–1368, 1983.
- Logan, J. Ozone in rural areas of the United States. *J. Geophys. Res.*, 1989.
- Machado, L., H. Laurent und A. Lima. The diurnal march of the convection observed during TRMM-WETAMC/LBA. *J. Geophys. Res.*, 107:10.1029/2001JD000338, 2002.
- Machado, L. und W. Rossow. Structural characteristics and radiative properties of tropical cloud clusters. *Monthly Weather Review*, 121:3234–3260, 1993.
- Maddox, R. Mesoscale convective complexes. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 61, 1980.
- Marengo, J., B. Liebmann, V. Kousky, N. Filizola und I. Wainer. Onset and end of the rainy season in the Brazilian Amazon basin. *J. Climate*, 12:1877–1891, 2001.
- Mauzerall, D., J. Logan, D. Jacob, B. Anderson, D. Blake, J. Bradshaw, B. Heikes, G. Sachse, H. Singh und B. Talbot. Photochemistry in biomass burning plumes and implications for tropospheric ozone over the tropical South Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 103:8401–8423, 1998.
- Meerkötter, R., U. Schumann, D. Doelling, P. Minnis, T. Nakajima und Y. Tsushima. Radiative forcing by contrails. *Ann. Geophysicae*, 17:1080–1094, 1999.
- Meijer, E., P. van Velthoven, A. Thompson, L. Pfister, H. Schlager, P. Schulte und H. Kelder. Model calculations of the impact of NO_x from air traffic, lightning and surface emissions, compared with measurements. *J. Geophys. Res.*, D3:3833–3850, 2000.
- Minikin, A., A. Petzold, J. Ström, R. Krejci, M. Seifert, P. van Velthoven und U. Schumann. Inter-hemispheric differences in the upper tropospheric fine particle load at mid-latitudes. *Geophys. Res. Lett.*, 30(10):1503, doi:10.1029/2002GL016458, 2003.
- Murphy, D., D. Fahey, M. Proffitt, S. Liu, K. Chan, C. Eubank, S. Kawa und K. Kelly. Reactive nitrogen and its correlations with ozone in the lower stratosphere and upper troposphere. *J. Geophys. Res.*, 98:8751–8773, 1993.
- Novelli, P., K. Masarie und P. Lang. Distributions and recent changes in atmospheric carbon monoxide in the lower troposphere. *J. Geophys. Res.*, 103:19015–19033, 1998.

- Novelli, P., K. Masarie, P. Tans und P. Lang. Recent changes in atmospheric carbon monoxide. *Science*, 263:1587–1590, 1994.
- Novelli, P., L. Steele und P. Tans. Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, 97:20731–20750, 1992.
- Olivier, J., A. Bouwman, C. van der Maas, J. Berdowski, C. Veldt, J. Bloos, A. Visschedijk, P. Zandfeld und J. Haverlag. Description of EDGAR version 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on a 1×1 degree grid. *RIVM report 771060 002/TNO-MEP*, 1996.
- Ovarlez, J., J. Gayet, K. Gierens, J. Ström, H. Orvalez, F. Auriol, R. Busen und U. Schumann. Water vapour measurements inside cirrus clouds in Northern and Southern hemispheres during INCA. *Geophys. Res. Lett.*, 29:doi: 10.1029/2001GL014440, 2002.
- Parrish, D., C. Han, D. Fahey, E. Williams, M. Bollinger, G. Hübler, M. Buhr, P. Murphy, M. Trainer, E. Hsie, S. Liu und F. Fehsenfeld. Systematic variations in the concentration of NO_x (NO and NO_2) at Niwot Ridge, Colorado. *J. Geophys. Res.*, Seiten 1817–1836, 1990.
- Petersen, W., S. Nesbitt, R. Blakeslee, R. Cifelli, P. Hein und S. Rutledge. TRMM observations of intraseasonal Variability in convective regimes over Amazon. *J. Climate*, submitted, Oct., 2001.
- Pickering, K., Y. Wang, W. Tao, C. Price und J. Müller. Vertical distribution of lightning NO_x for use in regional and global chemical transport models. *J. Geophys. Res.*, 103:31203–31216, 1998.
- Price, C., J. Penner und M. Prather. NO_x from lightning, 1. global distribution based on lightning physics. *J. Geophys. Res.*, 102:5929–5041, 1997.
- Raper, J. L., M. Kleb, D. Jacob, D. Davis, R. Newell, H. Fuelberg, R. Bendura, J. Hoell und M. R.J. Pacific exploratory mission in the tropical pacific: PEM-TROPICS B, March-April 1999. *J. Geophys. Res.*, 106:32401–32425, 2001.
- Ridley, B., M. Carroll, G. Gregory und G. Sachse. NO and NO_2 in the troposphere: Technique and measurements in regions of a folded tropopause. *J. Geophys. Res.*, 93:15813–15830, 1988.
- Ridley, B. und L. Howlett. An instrument for nitric oxide measurements in the stratosphere. *Rev. Sci. Instrum.*, 45:742–746, 1974.
- Ridley, B., J. Walega, J. Dye und F. Grahek. Distribution of NO , NO_x , NO_y and O_3 to 12 km altitude during the summer monsoon season over New Mexico. *J. Geophys. Res.*, 99:25519–25534, 1994.
- Roedel, W. *Physik unserer Umwelt: die Atmosphäre*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York; London;, 1994.

- Rohrer, F., D. Brüning und D. Ehhalt. Tropospheric mixing ratios of NO obtained during TROPOZ II in the latitude region 67 °N - 56 °S. *J. Geophys. Res.*, 102:25429–25449, 1997.
- Ruggaber, A. Modellierung photolytischer Prozesse in der Troposphäre. *Dissertation*, Fakultät für Physik, Ludwig Maximilians-Universität München, 1994.
- Sander, S. P., R. R. Friedl, W. DeMore, D. M. Golden, R. F. Hampson, R. E. H. J. Kurylo, C. J. Howard, R. E. Huie, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*. Number 13. JPL publication, Pasadena, Calif., 2000.
- Sander, S. P., R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. Huie, V. Orkin, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina und B. Finlayson-Pitts. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*. Number 14. JPL publication, Pasadena, Calif., 2003.
- Schlager, H., P. Konopka, P. Schulte, U. Schumann, H. Ziereis, F. Arnold, M. Klemm, D. Hagen, P. Whitefield und J. Orvalez. In situ observations of air traffic emission signatures in North Atlantic flight corridor. *J. Geophys. Res.*, 102:10739–10750, 1997.
- Schmidt, M., R. Borchers, P. Fabian, G. Flentje, W. Matthews, A. Szabo und S. Lal. Trace gas measurements during aircraft flights in the tropopause region over Europe and North Africa. *J. Atmos. Chem.*, 2:133–143, 1984.
- Schultz, M., N. Houben, D. Mihelcic, H.-W. Pätz und A. Volz-Thomas. Ein chemisches Aktinometer zur Kalibrierung von photoelektrischen Detektoren zur Messung von jNO₂. *Report of the Forschungszentrum Jülich*, Seiten Jül–3135, 1995.
- Schumann, U. The contribution of aircraft and lightning to the budget of nitrogen oxides. *Proc. of the Int. Workshop on Nitrogen Oxides in the Lower Stratosphere*, Heidelberg, Germany, 19-22 March 2001:71–72, 2001.
- Schumann, U., H. Schlager, F. Arnold, J. Orvalez, H. Kelder, O. Hov, G. Hayman, I. Isaksen, J. Staehelin und P. Whitefield. Pollution from aircraft emissions in the North Atlantic flight corridor: Overview on the POLINAT projects. *J. Geophys. Res.*, 105:3605–3631, 2000.
- Schurath, U., H. Lippmann und B. Jesser. Temperature dependence of the chemiluminescence reaction (1) $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2(^2A_1; ^2B_{1,2}) + \text{O}_2$, and quenching of the excited products. *Ber. Bundesges. Phys. Chem.*, 85:807–813, 1981.
- Seiler, W. und J. Fishman. The distribution of carbon monoxide and ozone in the free troposphere. *J. Geophys. Res.*, 86:7255–7265, 1981.
- Seiler, W. und P. Warneck. Decrease of the carbon monoxide mixing ratio at the tropopause. *J. Geophys. Res.*, 77:3204–3214, 1972.

- Silva Dias, M., S. Rutledge, P. Kabat, P. Silva Dias, G. Nobre, C. Fisch, A. Dolman, E. Zipser, M. Garstang, A. Manzi, J. Fuentes, H. Rocha, J. Marengo, A. Plana-Fattori, L. Sá, R. Alvalá und M. Andreae. Cloud and rain processes in a biosphere-atmosphere interaction context in the amazon region. *J. Geophys. Res.*, 107:doi:10.1029/2001JD000335, 2002.
- Singh, H., A. Thompson und H. Schlager. 1997 SONEX airborne mission and coordinated POLI-NAT activities: Overview and accomplishments. *Geophys. Res. Lett.*, 26:3053–3056, 1999.
- Spivakovsky, C., J. Logan, S. Montzka, Y. Balkanski, M. Foreman-Fowler, D. Jones, L. Horowitz, A. Fusco, C. Brenninkmeijer, M. Prather, S. Wofsy und M. McElroy. Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. *J. Geophys. Res.*, 105: 8931–8980, 2000.
- Staehelin, J. The two ozone problems: Excess in the troposphere, deficiency in the stratosphere. *Schweiz. Rundschau Med. (PRAXIS)*, 81:315–321, 1992.
- Staehelin, J., J. Thudium, R. Bühler, A. Volz-Thomas und W. Graber. Trends in surface ozone concentrations at Arosa (Switzerland). *Atm. Environ.*, 28:75–87, 1994.
- Staudacher, B. Erprobung eines Flugzeugmessinstrumentes für Kohlenmonoxid-Laboruntersuchungen und atmosphärische Messungen. *Diplomarbeit, Fachhochschule München*, Institut Physik der Atmosphäre, DLR, Oberpfaffenhofen, 2000.
- Staudt, A. C., D. J. Jacob, J. A. Logan, D. Bachiochi, T. N. Krishnamurti und G. W. Sachse. Continental sources, transoceanic transport, and interhemispheric exchange of carbon monoxide over the pacific. *J. Geophys. Res.*, 106:32571–32590, 2001.
- Steffenson, D. und D. Stedman. Optimization of the operating parameters of chemiluminescent nitric oxide detectors. *Analytical. Chem.*, 46:1704–1709, 1974.
- Stephens, G. und P. Webster. Clouds and climate:Sensitivity of simple systems. *J. Atmos. Sci.*, 38: 235–247, 1981. Schumann.
- Stohl, A., M. Trainer, T. Ryerson, J. Holloway und D. Parrish. Export of NO_y from the North American boundary layer during 1996 and 1997 North Atlantic Experiments. *J. Geophys. Res.*, 107, 2002a.
- Stohl, A., M. Trainer, T. Ryerson, J. Holloway und D. Parrish. On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport. *J. Geophys. Res.*, 107:10.1029/2001JD000519, 2002b.
- Ström, J., U. Schumann, J.-F. Gayet, J. Ovarlez, F. Flatoy, M. Kulmala, O. Schrems, P. Minnis, S. B. Diaz, B. Milicic, V. Valderama, E. Amthauer, J. Pettersson und F. Arnold. Aerosol and Cirrus Measurements at Midlatitudes on the Southern Hemisphere- An Overview based on the First INCA Experiment. *Proc. European Workshop on Aviation, Aerosols, Contrails, and Cirrus Clouds*, Seeheim, Germany, July 10-12, 2000, 211-214, 2000.

- Talbot, R., J. Dibb, E. Scheuer, Y. Kondo, M. Koike, H. Singh, L. Salas, A. Viggiano, J. Ballentine, D. Blake, N. Blake, E. Atlas, F. Flocke, D. Jacob und L. Jaegle. Reactive nitrogen budget during the NASA SONEX mission. *Geophys. Res. Lett.*, 26:3057–3060, 1999.
- Tan, D., I. Faloon, J. Simpas, W. Brune, J. Olson, J. Crawford, M. Avery, B. Heikes, J. Snow, T. Vaughn, S. Sandholm, J. Mastromarino, G. Sachse und H. Singh. OH and HO₂ in the tropical Pacific: results from PEM-Tropics B. *J. Geophys. Res.*, 106:32667–32681, 2001.
- Thompson, A., H. Singh und H. Schlager. Introduction to special section: Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment (SONEX) and Pollution From Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor (POLINAT 2). *J. Geophys. Res.*, 105:3595–3603, 2000.
- Thompson, A., L. Sparling, Y. Kondo, B. Anderson, G. Gregory und G. Sachse. Perspectives on NO, NO_y and fine aerosol sources and variability during SONEX. *Geophys. Res. Lett.*, 26: 3073–3076, 1999.
- Thouret, V., A. Marenco, P. Nédélec und C. Grouhel. Ozone climatologies at 9–12 km altitude as seen by the MOZAIC airborne program between September 1994 and August 1996. *J. Geophys. Res.*, 103:25653–25679, 1998.
- van Velthoven, P. Meteorological support for the POLINAT 2 flights. in *POLINAT 2*, EUR 18877 EN:139–147, 1999. Hrsg. U. Schumann, Eur. Comm., Luxembourg, 1999.
- Vay, S., B. E. Anderson, T. Conway, G. Sachse, J. Collins Jr., D. Blake und D. Westberg. Airborne observations of the tropospheric CO₂ distribution controlling factors over the South Pacific basin. *J. Geophys. Res.*, 104:5663–5676, 1999.
- Volz, A. und D. D. Kley. Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*, 332:240–242, 1987.
- Volz-Thomas, A. persönliche Mitteilung. 2000.
- Volz-Thomas, A., A. Lerner, H.-W. Pätz, M. Schultz, D. McKenna, R. Schmitt, S. Madronich und E. Röth. Airborne measurements of the photolysis frequencies of no₂. *J. Geophys. Res.*, 101: 18613–18627, 1996.
- Wang, Y., S. Liu, B. Anderson, Y. Kondo, G. Gregory, G. Sachse, S. Vay, D. Blake, H. Singh und M. Thompson, A. Evidence of convection as a major source of condensation nuclei in the northern midlatitude upper troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, 105:20473–20486, 2000.
- Wang, Y., J. Logan und D. Jacob. Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry: 2. Model evaluation and global ozone budget. *J. Geophys. Res.*, 103:10727–10755, 2001.
- WMO. Meteorology - A three-dimensional science. *WMO Bull.*, 6:134–138, 1957.

- WMO. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. Global Ozone Monitoring Project. Number Report No. 44.* 1999.
- Yienger, J. J. und H. Levy II. Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions. *J. Geophys. Res.*, 100:11447–11464, 1995.
- Yoshino, K., J. Esmond, W. Parkinson, K. Ito und T. Matsui. Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 180 nm. *Chem. Phys.*, 211, 1996.
- Zahn, A. und C. A. M. Brenninkmeijer. New Directions: A chemical tropopause defined. *Atmos. Environ.*, 37:439–440, 2003.
- Zahn, A., C. A. M. Brenninkmeijer, W. A. H. Asman, P. J. Crutzen, G. Heinrich, H. Fischer, J. W. M. Cuijpers und P. F. J. van Velthoven. Budgets of O_3 and CO in the upper troposphere: CARIBIC passenger aircraft results 1997-2001. *J. Geophys. Res.*, 107: doi:10.1029/2001JD001529, 2002a.
- Zahn, A., C. Brenninkmeijer, J. Lelieveld, P. Crutzen, G. Heinrich, H. Fischer, J. Cuijpers und P. van Velthoven. Where exactly is the chemical tropopause and what drives the ventilation of the lowermost stratosphere,. *J. Geophys. Res.*, submitted, 2002b.
- Ziereis, H., A. Minikin, H. Schlager, F. Gayet, J.F. Auriol, J. Baehr, P. Stock, A. Petzold, U. Schumann, A. Weinheimer, B. Ridley und J. Ström. Uptake of reactive nitrogen on cirrus cloud particles during INCA. *Geophys. Res. Lett.*, submitted, 2003.
- Ziereis, H., H. Schlager, P. Schulte, P. van Velthoven und F. Slemr. Distributions of NO , NO_x and NO_y in the upper troposphere and lower stratosphere between 28° and 61° during POLINAT 2. *J. Geophys. Res.*, 105:3653–3664, 2000.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Ulrich Schumann für die Gelegenheit bedanken, ein vielschichtiges Thema am Institut Physik der Atmosphäre des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt bearbeiten zu können. Im Rahmen des INCA-Projektes konnte ich an interessanten Messflügen teilnehmen, die mich um die halbe Welt führten. Herrn Professor Dr. Peter Fabian von der TU-München-Weihenstephan danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates und für seine Anregungen.

Herrn Dr. Hans Schlager möchte ich vor allem für die sorgfältige Korrektur dieser Arbeit danken. Seine Unterstützung und Betreuung waren mir eine große Hilfe. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Helmut Ziereis, der mein Manuskript intensiv gelesen hat und mit mir kritische Punkte während der vergangenen Jahre diskutiert hat.

Für den unermüdlichen Einsatz während der Messkampagnen und bei den Laborarbeiten möchte ich mich bei Herrn Paul Stock bedanken. Auch möchte ich mich bei allen weiteren an den Falcon-Messungen beteiligten Kollegen für die gute Zusammenarbeit bedanken. Insbesondere gilt mein Dank Frau Dr. Joelle Ovarlez, Herrn Dr. Johan Ström, Herrn Dr. Radovan Krejcy, Herrn Marco Seifert, Herrn Dr. Andreas Petzold, Herrn Dr. Andreas Minikin, Herrn Dr. Markus Fiebig, Herrn Dr. Volker Dreilling und Herrn Dr. Andreas Giez für die Bereitstellung der Messdaten. Das Interesse und Engagement der Kolleginnen Frau Anke Roiger, Frau Christine Hauser und Frau Berenike Staudacher haben mir vor allem bei der Datenauswertung weitergeholfen.

Außerdem möchte ich den Kollegen Herrn Dr. Reinhold Busen, Frau Dr. Heidi Huntrieser, Herrn Dr. Andreas Dörnbrack, Herrn Dr. Bernd Kärcher und Herrn Dr. Arnold Tafferner danken. Die Gespräche mit ihnen haben mir weitergeholfen, problematische Punkte zu sehen und neue Aspekte aufzunehmen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Mannstein, der mich bei der Auswertung der Satellitendaten unterstützte. Die hierzu benötigten Daten wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Patrick Minnis und Herrn Rabindra Palikondra vom NASA LaRC zur Verfügung gestellt.

Bedanken möchte ich mich auch bei Kollegen, die mir Ergebnisse von Modellrechnungen zur Verfügung stellten. Hier sind insbesondere Herr Dr. Peter van Velthoven (KNMI), Frau Dr. Louisa Emmons (NCAR), Herr Dr. Frode Flatoy (NILU) und Herr Dr. Andreas Stohl (TU München), Frau Dr. Caroline Forster (TU München) und Frau Sabine Eckhardt (TU München) zu nennen.

Ein persönlicher Dank gilt nicht zuletzt meinen Eltern und meinem Bruder, die mir immer den Rücken gestärkt haben. Auch bei meinem Freund Christian möchte ich mich für seine Geduld und stete Unterstützung bedanken.

CURRICULUM VITAE

Name Janine Baehr
Geburtsdatum 14.01.1974
Geburtsort München
Familienstand ledig

Ausbildung

Sept. 1984 - Juli 1993 Gymnasium Starnberg
Okt. 1993 - Sept. 1999 Studium des technischen Umweltschutzes
an der technischen Universität Berlin
März 1997 - Okt. 1997 Auslandsstudium in der Schweiz an der
École Polytechnique Fédérale de Lausanne
Sept. 1998 - Mai 1999 Diplomarbeit bei der Bodensee Wasserversorgung, Sipplingen:
*Einfluss anorganischer Ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-}) auf den ozon-
und Fe(III)-unterstützten Filtrationsprozeß bei der Aufbereitung
von Bodenseewasser*
seit Nov. 1999 Doktorandin am Institut für Physik der Atmosphäre des Deutschen
Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR), Oberpfaffenhofen

Studienbegleitende Tätigkeiten

Sept. 1994 - Okt. 1994 DLR Oberpfaffenhofen - Abteilung atmosphärische Spurenstoffe
Mitarbeit bei flugzeuggetragenen Immissionsmessungen der
Spurengase NO_x , O_3 , SO_2 im Rahmen des Projektes SANA
Juli 1995 - Sept. 1995 Ingenieurbüro für Energie- und Umwelttechnik Berger, Starnberg
Mitarbeit bei der Planung und Installation von Photovoltaik- und
Kollektoranlagen für isolierte Hüttenbetriebe
Juli 1996 - Sept. 1996 DLR Oberpfaffenhofen - Abteilung atmosphärische Spurenstoffe
Untersuchungen von NO_x , O_3 und SO_2 im Rahmen des Projektes
LINOX
Juni 1998 - Aug. 1998 DLR Oberpfaffenhofen - Abteilung atmosphärische Spurenstoffe
Kalibrierungen der NO_x - und O_3 -Messgeräte und Auswertung der
Messdaten im Rahmen des Projektes EULINOX
Juli 1999 - Aug. 1999 DLR Oberpfaffenhofen - Abteilung atmosphärische Spurenstoffe
Mitarbeit im Rahmen des Projektes KONVEX